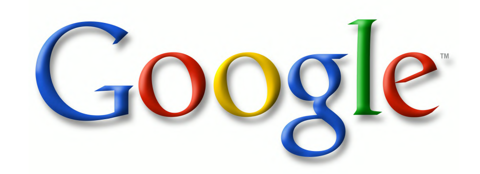
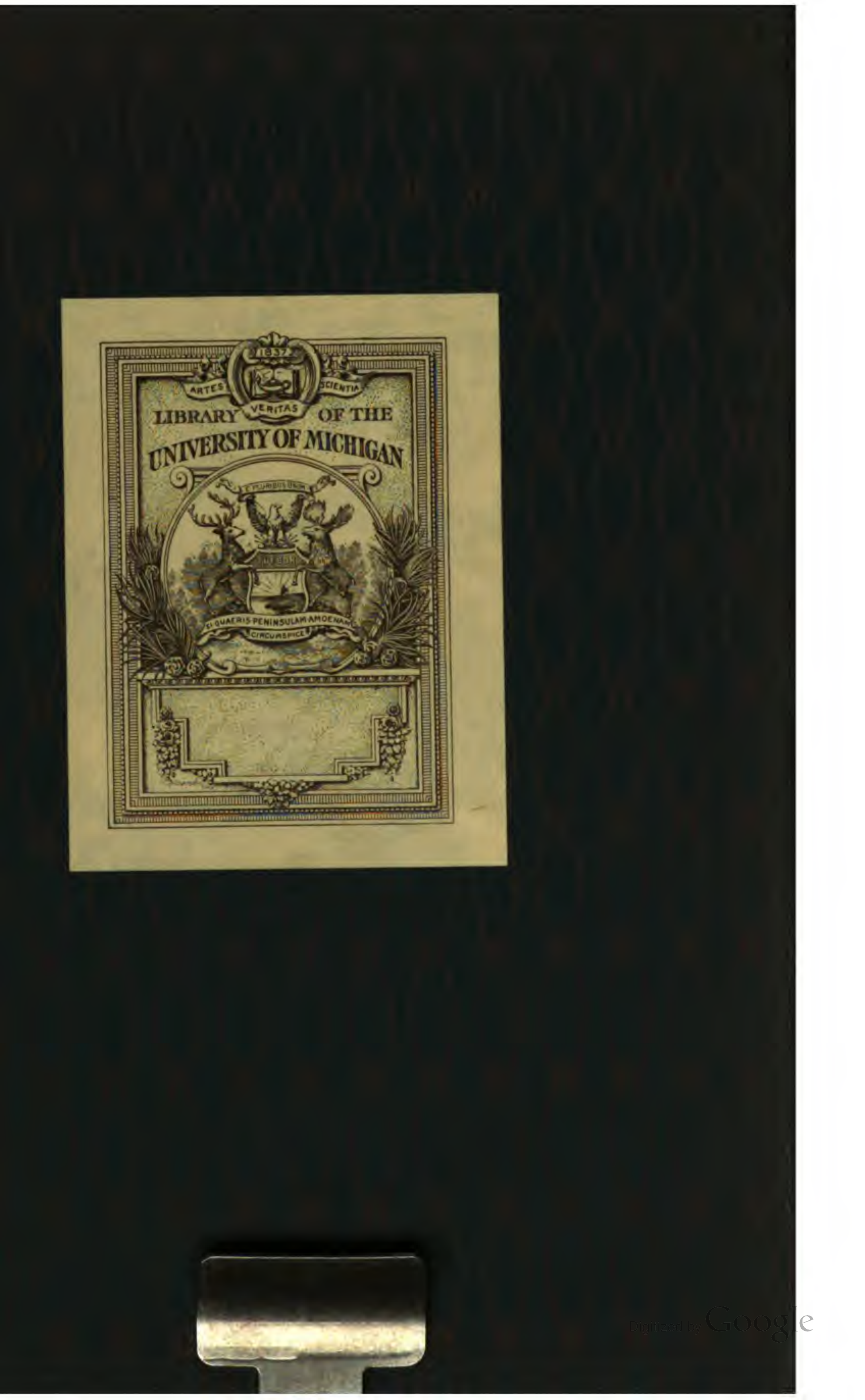
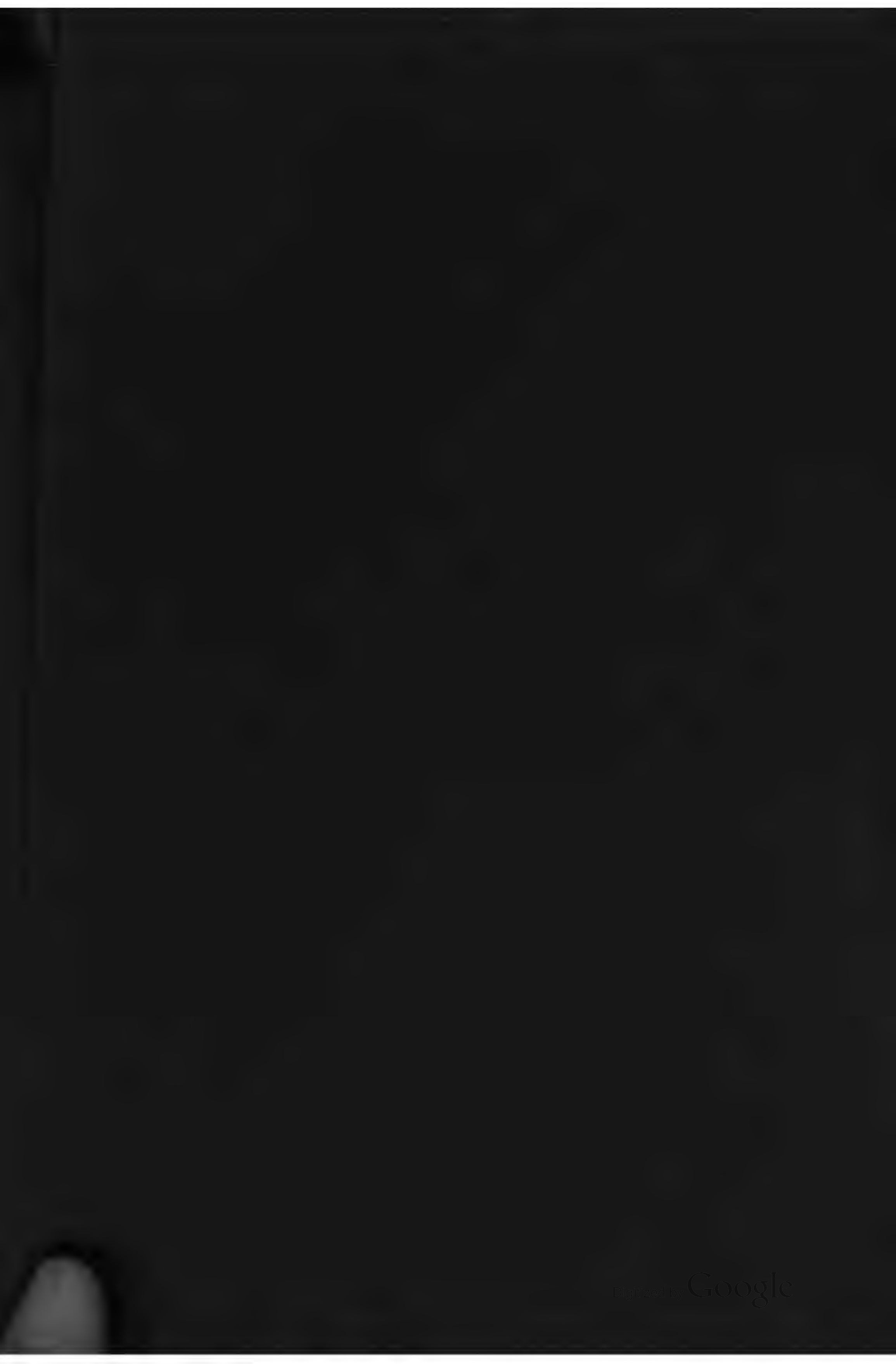



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Kalorimetrische Methodik

Ein Leitfaden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Körper, einschließlich Nahrungsstoffe und Stoffwechselprodukte und zur Messung der tierischen Wärmeproduktion

von

Dr. W. Glikin

Mit 51 Textfiguren

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1911

Druck von E Buchbinder (H. Duske) in Neuruppin

Vorwort

Seitdem die Thermochemie durch die bahnbrechenden Arbeiten eines Berthelot, Thomsen und anderer sich zu einem selbständigen Zweige der Wissenschaft entwickelt hat, hat auch die Brennwertbestimmung der organischen und verschiedenen anderen Verbindungen an Bedeutung gewonnen, sei es für die reine, sei es für die angewandte Wissenschaft, sowie für die Technik im weitesten Sinne dieses Wortes.

Nicht allzu fern scheint von uns die Zeit zu liegen, wo wir dank und mit Hilfe der von Berthelot konstruierten kalorimetrischen Bombe, die eine Genauigkeit der Bestimmungen bis auf 0,2 % ermöglicht, durch die Brennwertbestimmung zur Erkenntnis der Kräfte gelangen werden, die die einzelnen Atome im Moleküle gebunden halten. Eine gewaltige Umwälzung hat die Bestimmung der Brennwärme in der Physiologie (in der Ernährung der Menschen und Tiere) hervorgerufen, seitdem Rubner durch seine berühmten Versuche an Hunden im Tierkalorimeter und Atwater mit seinen Mitarbeitern in seinem Respirationskalorimeter an Menschen nachgewiesen haben, daß bei der Verbrennung der einzelnen Nährstoffe, wie ganzer Nahrungsmittel innerhalb und außerhalb des tierischen Körpers gleiche Wärmemengen entstehen. Von besonderer Wichtigkeit erweist sich auch für die Technik wie für den Handel die Bestimmung der Wärmemenge, die sich beim Verbrennen verschiedener fester Brennstoffe, wie Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit, sowie auch flüssiger und gasförmiger Brennstoffe, wie Naphtha, Leuchtgas usw. entwickelt.

Bei dieser Bedeutung der Brennwertbestimmung darf es nicht wundernehmen, daß die kalorimetrische Bombe in fast allen chemischen, physikalischen, physiologischen, zootechnischen Instituten, in den landwirtschaftlichen Versuchsstationen, in den verschiedensten Fabriklaboratorien ein wichtiger, unentbehrlicher Apparat geworden ist.

Es ist selbstverständlich, daß bei der Ausführung der äußerst feinen Experimente mit diesem Apparate auch ein praktischer Ratgeber

notwendig ist. Die bereits existierenden Werke von Berthelot und Luginin entsprechen nicht mehr den vielen Forderungen, die man jetzt an die Methodik der Brennwertbestimmung stellt. Ich habe daher den Versuch gemacht, die in letzter Zeit auf diesem Gebiete erworbenen theoretischen und praktischen Erfahrungen im Anschluß an die älteren zusammenzustellen und so ein für die Praxis nützliches Buch zu schaffen.

Das Buch bringt nebst einem kurzen historischen Überblick eine Beschreibung sämtlicher Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme der verschiedensten Körper, sowie zur Messung der tierischen Wärmeproduktion, auch tabellarische übersichtliche Zusammenstellungen der Verbrennungs- und Bildungswärmen von verschiedenen organischen Körpern, Eiweißstoffen, natürlichen Fetten und Ölen und der verschiedensten Nahrungs- und Genußmittel. Dieses Buch erscheint somit nicht nur als Leitfaden, sondern auch als ein Nachschlagebuch, in dem man sämtliche bis jetzt ermittelten Brennwerte der verschiedensten Körper findet.

Berlin-Pankow im Juli 1911

Der Verfasser

Inhaltsverzeichnis

1. Verbrennungswärme

Unter Verbrennungswärme eines Stoffes versteht man diejenige Wärmemenge, die bei der vollständigen Oxydation eines Grammmoleküls des Stoffes entwickelt wird; sie ist verschieden, je nachdem die Verbrennung bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen stattfindet und zwar ist die Wärmeentwicklung bei konstantem Druck infolge der bei der Verbrennung geleisteten äußeren Arbeit größer, als bei konstantem Volumen.

Nach J. Thomsen[1]) kann man sich den Vorgang der Verbrennung z. B. eines Kohlenwasserstoffs in zwei Phasen zerlegt denken: 1. Zerlegung des Moleküls in die einzelnen Atome, 2. Verbindung der einzelnen Atome mit Sauerstoff. Die Wärmemenge, die bei der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs entwickelt wird, ist also gleich der Wärmeabsorption, die man beobachtet bei der Zerlegung des Kohlenwasserstoffs in einzelne Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome plus die Wärmeentwicklung bei der Verbindung der isolierten Atome mit Sauerstoff. Nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie muß die entwickelte Wärmemenge gleich groß sein, gleichgültig, ob der Vorgang sich in dieser Weise wirklich vollzieht.

Aus den Verbrennungswärmen organischer Stoffe lassen sich deren Bildungs- und Reaktionswärmen berechnen, wobei die Bildungswärmen sich als Unterschiede der Verbrennungswärmen der Elemente einerseits und der Verbindung anderseits, und die Reaktionswärmen als die Unterschiede der Verbrennungswärmen der Stoffe vor und nach der Reaktion ergeben.

Ostwald[2]) wendet folgendes Rechnungsverfahren an.

„Es ist z. B. die Verbrennungswärme der Ameisensäure gleich 694 Kal, Bildungswärme (als Gas) bei 18° ist 932 Kal und die Bildungswärme ihrer Verbrennungsprodukte H_2O und CO_2 beträgt 1653 Kal. In Formeln haben wir

$$2H + O = H_2O + 683\ K$$
$$C + 2O = CO_2 + 943\ K$$
$$CO_2H_2 + O = CO_2 + H_2O + 694\ K$$

---

[1]) J. Thomsen. Thermochemische Untersuchungen B. 4.

[2]) Ostwald. Allgemeine Chemie B. 2, 368.

und nach Subtraktion der letzten Gleichung von der Summe der beiden ersten

$$C + 2H + 2O = CO_2H_2 + 932\ K$$

Ameisensäure zerfällt in der Hitze in Wasserdampf und Kohlenoxyd. Wir haben wieder

$$CO_2H_2 + O = CO_2 + H_2O + 694\ K$$
$$CO + O = CO_2 + 680\ K$$

und durch Subtraktion

$$CO_2H_2 = CO + H_2O + 14\ K$$

Für dampfförmiges Wasser reduziert sich die Zahl auf — 93 K.

Bei Rechnungen dieser Art ist auf die äußere Arbeit besondere Rücksicht zu nehmen, da sie hier in merklicher Weise die Ergebnisse beeinflußt. Verbrennt eine aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Verbindung $C_mH_nO_p$ vollständig, so braucht sie dazu $2m + \frac{n}{2} - p$ Sauerstoffatome, oder $m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2}$ Moleküle O_2; das Volumen der Stoffe im Anfangszustande beträgt, wenn φ das Molekularvolumen von 2 g Wasserstoff ist, $\left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)\varphi$, das der gebildeten Kohlensäure ist $m\varphi$; das Wasser kommt, da es verflüssigt wird, nicht in Betracht. Die Volumänderung beträgt somit $m\varphi - \left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)\varphi = \left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)\varphi$ und ist eine Kontraktion, wenn der Ausdruck positiv ist, eine Ausdehnung, wenn er negativ ist. (Da nun ein Gas, wenn es bei einem beliebigen Druck p entsteht oder verschwindet, die äußere Arbeit pv leistet oder erleidet und $pv = RT = 2T$ in kleinen Kalorien oder 0,02 T in rationellen Kalorien ist, so ist in der Reaktionswärme, um sie von dem der äußeren Arbeit zuzuschreibenden Anteil zu befreien, die Wärmemenge 0,02 T, also bei 18°, wo $T = 291$, die Wärmemenge 5,82 K für jedes Molekulargewicht eines Gases in Abzug zu bringen und für jedes verschwindende hinzuzufügen. Die Zahl ist unabhängig von dem Werte des Druckes p.) Der Entstehung von einem Molekularvolumen entspricht nun der Verbrauch der Wärmemenge 0,02 TK; wenn Kontraktion stattfindet, so erscheint die Wärmeentwicklung infolge der äußeren Arbeit größer, als sie bei konstantem Volumen ist, und umgekehrt. Um also die beobachteten Wärmemengen Q′ vom Einfluß des Druckes zu befreien, hat man den Ausdruck $\left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)$ 0,02 TK zu subtrahieren; die reduzierte Wärmemenge ist $Q = R' - \left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)$ 0,02 TK; also bei 18° $Q' - \left(\frac{n}{4} - \frac{p}{2} + 1\right)$ 5,82 K.

Schwefel, der in Schwefeldioxyd übergeht, verhält sich ganz wie Kohlenstoff, so daß m die Gesamtzahl der Kohlenstoff- und Schwefel-

atome bedeuten kann. Stickstoff, von dem x Atome vorhanden sein mögen, wird meist gasförmig, als N_2, ausgeschieden. Er verbraucht keinen Sauerstoff und liefert $\frac{x}{2}$ Volumen Gas, die daher mit negativem Zeichen in die Klammer zu setzen sind. Chlor bildet meist mit vorhandenem Wasserstoff Chlorwasserstoff.

Für theoretische Erörterungen erscheint es passend, die Verbrennungs- und Bildungswärme vom Einfluß der äußeren Arbeit zu befreien. Um die Reaktionen bei konstantem Volumen von den gewöhnlichen bei konstantem Druck zu unterscheiden, werden die jenen zugehörigen Zahlen in Klammern geschlossen und es gilt

$$Q = [Q] + 0{,}02\,qT,$$

wo Q die Wärmetönung bei konstantem Druck, [Q] die bei konstantem Volumen, T die absolute Temperatur und q die Zahl gasförmiger Moleküle bedeutet, die das Produkt mehr enthält, als die Ausgangsstoffe.

Es ist zu beachten, daß man nicht etwa, um die Bildungswärme bei konstantem Volumen zu erhalten, die Verbrennungswärmen des in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs von der auf konstantes Volumen reduzierten Verbrennungswärme der Verbindung abziehen darf. Vielmehr ist auch die auf konstantes Volumen reduzierte Verbrennungswärme des Wasserstoffs zu benutzen, die $\frac{3}{2} \times 5{,}8$ K weniger beträgt, als die für konstanten Druck geltende, und deren Wert somit 675 K ist. Für Kohlenstoff ist keine Korrektur in Betracht zu ziehen, da der Sauerstoff beim Übergang in Kohlendioxyd sein Volumen nicht ändert.

Zur Berechnung der Verbrennungswärme bei konstantem Druck und konstantem Volumen hat Berthelot[1]) folgende Formel aufgestellt:

$$Q_{Tp} = Q_{Tv} + 0{,}5424\,(N - N') + 0{,}002\,(N - N')\,t$$

In dieser Formel bedeutet Q_{Tp} die Wärmemenge, die bei konstantem Druck entsteht, und Q_{Tv} die durch dieselbe Reaktion erzeugte Wärme, die bei derselben Temperatur und bei konstantem Volumen stattfindet. N zeigt die Zahl der Moleküle, die in die Reaktion treten, wobei das Volumen, das von einem gasförmigen Grammolekül eingenommen wird, gleich 22,32 Liter bei 0^0 und unter normalem Druck angenommen wird; N′ die Zahl der Moleküle, die von den Reaktionsprodukten eingenommen werden.

Bei Anwendung dieser Formel sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem Gase oder feste und flüssige Körper vorliegen.

Berechnet man z. B. die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds bei 15^0 und konstantem Volumen, so erhält man $CO + O = CO_2 + 68{,}0$ Kal.

Leitet man aus diesem Wert die bei konstantem Druck entstehende Wärmemenge, so muß man berücksichtigen, daß CO ein Volumen und O ein halbes Volumen einnimmt, folglich ist $N = 1\,{}^1/_2$. Die bei der

[1]) Berthelot. Essai de Mècanique chimique I, 115.

Verbrennung gebildete CO_2 nimmt ein Volumen ein $N' = 1$, so daß $N - N' = + 1/2$. Der Unterschied zwischen den Verbrennungswärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen ist bei 0°

$$+ 0{,}542 \times \frac{1}{2} = + 0{,}27 \text{ Kal.}$$

Bei 15° muß man zu dieser Zahl noch + 0,015 hinzuaddieren, wodurch die Korrektur gleich + 0,285 Kal und die Verbrennungswärme des Kohlenoxydes bei konstantem Druck und 15° = + 68,29 Kal wird.

Bei der Verbrennung fester oder flüssiger Körper können die Volumina derselben gegenüber dem Volumen des Sauerstoffes vernachlässigt und das Volumen des beim Verbrennen gebildeten flüssigen Wassers ebenfalls vernachlässigt werden. Es handelt sich somit um die Bestimmung der bei der Verbrennung stattfindenden Zu- oder Abnahme des Volumens der Gase, d. h. um die Vergleichung der Volumina des verbrauchten Sauerstoffes und der gebildeten Kohlensäure. Ist die verbrannte Substanz z. B. Naphthalin, so haben wir

$$C_{10}H_8 + 12\,O_2 = 10\,CO_2 + 4\,H_2O$$

$$N = 12\,;\ N' = 10 \qquad N - N' = 2$$

Die Differenz der Verbrennungswärmen des Naphthalins bei 0° ist $0{,}542 \times 2 = 1{,}084$; bei 15°: $+ 1{,}084 + 0{,}06 = 1{,}144$ Kal. Diese Zahlen beziehen sich auf die Molekulargewichte.

Ist das Molekulargewicht der verbrannten Substanz unbekannt, wie z. B. beim Albumin, so bietet die Differenzbestimmung keine Schwierigkeit, denn es genügt das Volumen des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffes und der hierbei gebildeten Kohlensäure, sowie des eventuell entstandenen Stickstoffs zu kennen. Der Vergleich dieser Volumina, reduziert auf 0° und 760 mm Druck, mit dem von einem Molekül (22,32 l) Gas eingenommenen Volumen gestattet den Unterschied der bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck erzeugten Wärmemengen mit genügender Genauigkeit zu berechnen.

Stohmann, Kleber und Langbein[1]) machen auf folgende allgemeine Regel aufmerksam:

1. Bei allen Körpern, die im Molekül auf je zwei Wasserstoffatome je ein Sauerstoffatom enthalten, ist die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck gleich.

2. Bei allen Körpern, die im Molekül mehr Wasserstoffatome enthalten als der im Molekül vorhandene Sauerstoff zu oxydieren vermag, ist die Verbrennungswärme bei konstantem Druck größer als bei konstantem Volumen.

3. Bei allen Körpern, die im Molekül mehr Sauerstoffatome enthalten als dem zu verbrennenden Wasserstoff entspricht, ist die Verbrennungswärme bei konstantem Druck geringer als bei konstantem Volumen.

---

[1]) Stohmann, Kleber und Langbein, Methode der Verbrennung organ. Substanzen. Journ. pr. Chem. **39**, 528 (1889).



2. Bildungswärme

Unter Bildungswärme einer chemischen Verbindung versteht man diejenige Wärmemenge, die bei der Bildung dieser Verbindung aus den sie zusammensetzenden Elementen frei wird, z. B. $C_2 + H_6 + S = C_2H_5 \cdot SH + 19{,}5$ Kal.

Setzt man die Energiemengen der freien Elemente gleich Null, so gestaltet sich die obige Gleichung folgendermaßen:

$$C_2H_5 \cdot SH + 19{,}5 \text{ Kal} = 0.$$

Der Wert 19,5 Kal stellt die Bildungswärme des Merkaptans dar. Die Bildungswärme ist positiv, wenn bei der Entstehung der Verbindung Wärme frei wird und umgekehrt, negativ, wenn Wärme gebunden wird. Gibt man der Gleichung die Form

$$C_2H_5 \cdot SH = -19{,}5 \text{ Kal},$$

so ersieht man hieraus, daß in Energiegleichungen die Formel der Verbindungen unter Umkehrung des Zeichens durch die Bildungswärme substituiert werden kann (Ostwald).

Die Bildungswärme ist das thermochemische Kennzeichen einer chemischen Verbindung; kennt man die Bildungswärme aller der Stoffe, die an einer chemischen Reaktion teilnehmen, so kennt man auch die Wärmetönung dieser Reaktion. Die Regel lautet: Die Wärmetönung einer Reaktion ist gleich der Summe der Bildungswärmen der entstandenen Produkte, vermindert um die Summe der Bildungswärmen der Ausgangsstoffe.

Folgende Zusammenstellung bringt einige Bildungswärmen[1]):

Reaktion	Wärmetönung	
$2H + O = H_2O$	+ 67520	Flüssiges Wasser
$C + 2O = CO_2$	+ 94300	Diamant
$C + O = CO$	+ 26600	Diamant
$S + 2O = SO_2$	+ 71080	Rhombischer Schwefel
$H + F = HF$	+ 38600	Gasf. Fluor
$H + Cl = HCl$	+ 22000	Gasf. Chlor
$H + Br = HBr$	+ 8400	Flüss. Brom
$H + J = HJ$	+ 6100	Festes Jod
$N + 3H = NH_3$	+ 12000	
$N + O = NO$	— 21600	
$N + 2O = NO_2$	— 7700	
$2N + 4O = N_2O_4$	— 2600	
$K + F = KF$	+ 109500	
$K + Cl = KCl$	+ 105600	
$K + Br = KBr$	+ 95300	
$K + J = KJ$	+ 80100	

[1]) Nernst, Theoretische Chemie 598.

3. Lösungswärme

Unter Lösungswärme einer Substanz ist die Wärmemenge zu verstehen, die bei der Auflösung der Gewichtseinheit dieser Substanz in einer großen Menge des Lösungsmittels entwickelt oder absorbiert wird.

Die molekulare Lösungswärme ist diejenige Wärmemenge, die verbraucht oder entwickelt wird, wenn das Molekulargewicht der Substanz in Grammen gelöst wird.

Der zu untersuchende Körper wird fein pulverisiert, durch ein Seidensieb gesiebt, das Pulver getrocknet, dann in eine Flasche gefüllt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen, bis es die Temperatur der Umgebung angenommen hat. Hierauf bringt man die lösende Flüssigkeit in das Kalorimeter, hängt das Thermometer ein und beobachtet die Temperatur. Nun schüttet man eine genau gewogene Menge dieses Pulvers in die Kalorimeterflüssigkeit und rührt mit dem Thermometer so lange um, bis alles gelöst ist. Wenn der feste Körper nicht dieselbe Anfangstemperatur hatte wie die lösende Flüssigkeit, so muß natürlich jene Wärmemenge ab- oder zugerechnet werden, die nötig wäre, um dieselbe Anfangstemperatur herzustellen, wozu die spezifische Wärme des Körpers annähernd bekannt sein muß.

Ist q die Lösungswärme, p das Gewicht der gelösten Substanz, P das Gewicht des Lösungsmittels, also P + p das Gewicht der resultierenden Lösung, c deren spezifische Wärme, w der Wasserwert von Kalorimeter und Thermometer zusammen, t_0 die Anfangstemperatur, t die Endtemperatur, so ist $[(P+p)c+w](t-t_0)$ die erzeugte resp. die verbrauchte Wärmemenge, also die Lösungswärme:

$$q = \frac{[(P+p)c+w](t-t_0)]}{p}$$

und die molekulare Lösungswärme:

$$Q = M\frac{[(P+p)c+w](t-t_0)]}{p}$$

Die Rechnung führt Berthelot in folgender Weise aus. Im Kalorimeter befinden sich z. B. 400 cm^3 Wasser, in dem 10 g Kaliumsulfat gelöst ist, das, angenommen, dieselbe Temperatur hat wie das Wasser. Diese Annahme ist zulässig, denn die 10 g Kaliumsulfat sind vermöge ihrer spezifischen Wärme mit 1,9 g Wasser, d. h. $^1/_{210}$ der im Kalorimeter enthaltenen Wassermenge äquivalent. Die Temperatur des Salzes müßte von derjenigen des Wassers um 1° verschieden sein, was ganz unmöglich ist, wenn die mittlere Temperatur um $^1/_{200}$ Grad niedriger sein sollte als die Temperatur des Kalorimeters. Die Temperaturveränderung des Thermometers muß nötigenfalls wegen der durch die Umgebung bewirkten Erwärmung des Kalorimeters korrigiert werden. Diese Korrektion ist sehr klein und kann fast vernachlässigt werden, wenn die Auflösung nicht länger als eine Minute dauert. Den Wert

der erwähnten Masse ermittelt man dadurch, daß man dem Produkt aus dem Gewicht der Lösung und der spezifischen Wärme derselben den Wasserwert des Kalorimeters und des Thermometers addiert. Übrigens ist die Kenntnis der spezifischen Wärme in den meisten hier in Betracht kommenden Fällen nicht erforderlich, da man gefunden hat, daß die spezifische Wärme der verdünnten Lösungen von Säuren, Basen und Salzen fast gleich derjenigen des Wassers ist, die sie enthalten. So erfordern z. B.

3600 g	Wasser	+ 80 g SO_3	zur Erwärmung	um	einen	Grad	3595	Kal.
„	„	+ 63,0 g HNO_3	„	„	„	„	3597	„
„	„	+ 36,5 HCl	„	„	„	„	3561	„
„	„	+ 40,0 $NaOH$	„	„	„	„	3578	„
„	„	+ 58,5 $NaCl$	„	„	„	„	3578	„
„	„	+ 74,6 KCl	„	„	„	„	3565	„
„	„	+ 53.5 NH_4Cl	„	„	„	„	3588	„

Berthelot empfiehlt dieses abgekürzte Verfahren bei den thermochemischen Untersuchungen, wo es sich nicht um eine absolute Genauigkeit handelt, die eine vollständige Kenntnis der spezifischen Wärme erforderlich macht. Dieses Verfahren liefert viel genauere Resultate, als dasjenige, bei dem man die spezifische Wärme der Lösungen gleich eins annimmt. Die Vorzüge dieses Verfahrens sieht Berthelot erstens darin, daß die Dichtigkeit aller Salzlösungen größer als eins, die spezifische Wärme dagegen kleiner als eins ist, wodurch sich die zur Erwärmung eines Kubikzentimeters erforderliche Wärme der Einheit nähert, aber im allgemeinen kleiner als diese bleibt. Der zweite Vorzug besteht darin, daß die molekulare spezifische Wärme einer Salzlösung im allgemeinen größer ist als die Summe der spezifischen Wärmen der Lösungen der Säure und der Base, durch deren Vermischung die Salzlösung entstanden ist. Dadurch nähert sich die von einem Kubikzentimeter dem der Rechnung zugrunde liegenden Volumen der ursprünglichen Flüssigkeiten absorbierte Wärmemenge der Einheit noch mehr.

Hygroskopische Körper bringt man in eine gut verschließbare Flasche, wägt Substanz mit Flasche, schüttet vorsichtig einen aliquoten Teil aus der Flasche direkt in das Kalorimeter und wägt wieder. An der Luft leicht zerfließende Körper wie z. B. Phosphorsäureanhydrid usw. bringt man in dünne, zugeschmolzene Glaskugeln oder Glasröhren, die auf dem Boden des Kalorimeters durch einen kräftigen Stoß zertrümmert werden. Festes Ätzalkali, festes Zinkchlorid usw. wird in einem kleinen tarierten Silber- oder Platintiegel geschmolzen, der noch rotglühende Tiegel mit der geschmolzenen Masse auf einen tarierten Dreifuß gesetzt, der sich auf dem Boden einer ebenfalls tarierten Flasche mit eingeschliffenem Stopfen befindet, erkalten gelassen und dann gewogen. Hieraus wird die Flasche rasch geöffnet, der Tiegel mittels einer Zange in das Kalorimeter gebracht, was nur einige Sekunden in Anspruch nehmen darf.

Zur Bestimmung der Lösungswärme eignet sich besonders gut das Kalorimeter von **Bunsen**. Man hat nur dafür zu sorgen, daß die einwirkenden Stoffe mit der Temperatur 0° eingeführt werden, oder, noch besser, daß sie bis zur vollständigen Annahme dieser Temperatur unvermischt im Innern des Apparates verweilen und dann erst ihre Reaktion eingeleitet wird. Dies erreicht man sehr leicht durch Einhängen fester Körper in Körbchen, die man erst später in die Flüssigkeit versenkt; durch Einfüllen der Substanz in dünne Glaskügelchen, die man nachher zerbricht. Man kann die Substanz auch mit einer über 0° liegenden Temperatur einführen; man muß aber ihre spezifische Wärme kennen, um die nötige Korrektion anbringen zu können.

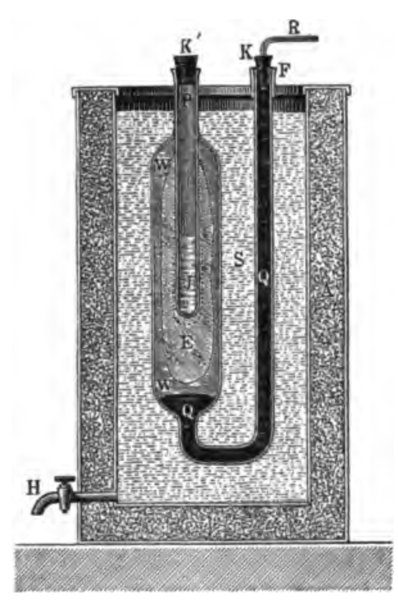


Fig. 1.
Bunsens Eiskalorimeter.

Bunsens[1]) Eiskalorimeter ist in Fig. 1 abgebildet. Ein dünnwandiges Reagenzrohr P ist in ein weiteres Glasgefäß eingeschmolzen, das über Quecksilber Q gut ausgekochtes Wasser enthält. Um das Reagenzrohr herum wird durch Hindurchleiten eines auf — 20° C abgekühlten Alkoholstromes ein Eismantel E gebildet. Das enge horizontale Skalenrohr R wird mittels eines Glasschliffes eingesetzt, in das dann ein Quecksilberfaden eintritt. Die Einstellung des Quecksilberfadens wird durch den Hahn h reguliert (in der Abbildung nicht angegeben), über dem sich eine Kuvette mit Quecksilber befindet und der bei der Messung geschlossen ist. Dieser ganze Teil bis zum Skalenrohr wird durch einen Halter in der Eismasse S festgehalten. Der Zwischenraum A enthält Sägespäne oder andere schlechte Wärmeleiter; nur die Öffnung des Reagenzglases ragt aus dem Eis heraus. Wird nun der zu untersuchende Körper in den Raum J gebracht, wodurch die Reaktion eingeleitet wird; das über 0° erwärmte Wasser bleibt als das schwerere am Boden der Röhre und gibt sofort diese Wärme an das Eis E ab, das schmilzt und es tritt eine der geschmolzenen Eismenge entsprechende Volumabnahme ein. Infolgedessen wird das Quecksilber in den dadurch frei werdenden Raum durch den äußeren Luftdruck eingetrieben und zwar so lange, bis jeder Temperaturüberschuß über 0° im Raume J verschwunden und die übergetretene Wärme zum Schmelzen von Eis verbraucht ist. Die vom Quecksilber in der Kapillarröhre zurückgelegte Anzahl Skalenteile ist direkt proportional der dem Apparate zugeführten Wärmemenge.

[1]) Nach **Müller-Pouillet**, Lehrbuch der Physik. S. 151.

Weit schwieriger ist die Bestimmung der Lösungswärme der Gase. Favre und Silbermann leiteten das zu absorbierende Gas in die Flüssigkeit, die sich in der Muffel des Quecksilberkalorimeters befand; andere wendeten das Wasserkalorimeter an. Diese Methoden haben sich aber als ungenau erwiesen, einerseits wegen der unvollkommenen Absorption des Gases, anderseits wegen des Verdampfens der Flüssigkeit. Diese Fehler hat Pfaundler[1]) bei der Konstruktion seines Kalorimeters mit Erfolg vermieden. Der Apparat ist in Fig. 2 abgebildet.

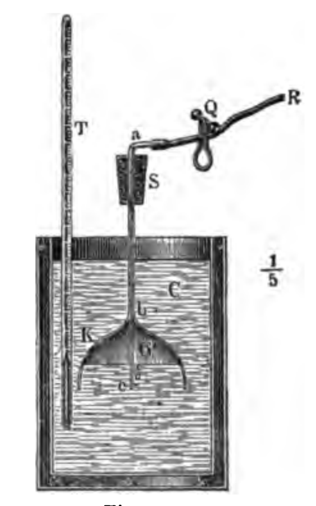


Fig. 2.
Pfaundlers Kalorimeter

In das Kalorimeer C taucht eine sehr dünne Glasröhre ac, an die bei b ein halbkugelförmiger Trichter von sehr dünnem Glas angeschmolzen ist. R ist die Zuführungsröhre für das Gas, die mittels des Quetschhahnes geschlossen werden kann. Berthelot wendet bei seinem Apparat einen Dreiwegehahn an, wodurch eine vorzügliche Regulierung des Gaszuflusses ermöglicht wird. Der Kork S schützt die Röhre vor Wärmeeinfluß beim Anfassen. Das eintretende Gas wird beim Austritt aus der Röhre sofort absorbiert; der übrige Teil sammelt sich in dem Raume G und wird allmählich absorbiert. Der Trichter wird ununterbrochen bewegt, um die Temperatur auszugleichen und die Absorption zu befördern. Sobald die Temperatur 2 bis 3 Grad gestiegen ist, bricht man den Versuch durch Schließen des Hahnes ab. Hierauf verdünnt man die Kalorimeterflüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt die Menge des gelösten Gases durch Fällung, Titrierung usw.

Zur Bestimmung der Lösungswärme schwer löslicher Gase bediente sich Berthelot[2]) der kalorimetrischen Flasche, die nicht nur die Messung der entwickelten Wärme, sondern auch eine genaue Bestimmung des Gewichtes der in der Flasche absorbierten oder aus dieser entwichenen Gase gestattet.

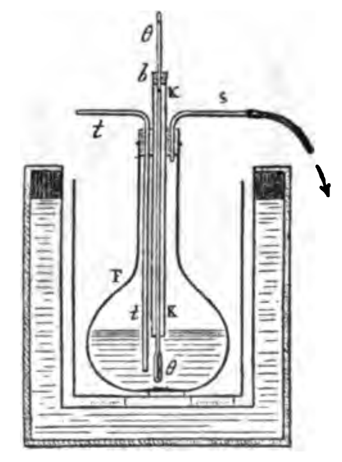


Fig. 3.
Kalorimetrische Flasche

Die in Fig. 3 abgebildete Flasche ist durch einen durchbohrten Stopfen verschlossen. *t* ist das Zuführungsrohr für das Gas, *s* dient zum

[1]) Pfaundler. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik. S. 574

[2]) Berthelot. Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen. S. 29.

Entweichen der in der Flasche sich entwickelnden oder nicht absorbierten Gase; in das weite Rohr k wird mittels eines konischen Kautschuckstopfens das Thermometer eingeführt, dessen Quecksilberkugel tief in die Flüssigkeit eintaucht.

4. Kalorimeter

Die Messung der bei den chemischen Prozessen erzeugten Wärme geschieht gewöhnlich durch die Temperaturerhöhung, die eine bestimmte Wassermenge erfährt. Das Gefäß, in dem die Messung ausgeführt wird, wird Kalorimeter genannt. Ein Kalorimeter hat die Form eines dünnwandigen Zylinders, der aus Platin oder Messing hergestellt wird; sein Rauminhalt beträgt gewöhnlich 2—3 Liter. Um das Kalorimeter vor Wärmeverlust zu schützen, wird es in einen dünnen doppelwandigen kupfernen Zylinder hineingestellt so, daß es auf einem aus hartem Holz oder Ebonit hergestellten Dreieck ruht, dessen Enden mit dünnen Stiften versehen sind. Den Zwischenraum des doppelwandigen Zylinders füllte man früher mit Watte oder Schwanenpelz; da aber Berthelot nachgewiesen hat, daß Watte und Schwanenpelz die normale Strahlung zwischen den Schutzhüllen des Kalorimeters verhindern, daß diese Schutzmittel dem Kalorimeter viel mehr Wärme entziehen als die Luft, so wird dieser Raum mit Wasser gefüllt. Die Außenseite und den oberen Teil des Schutzzylinders belegte Berthelot mit einer dicken Filzschicht, die mit einem dünnen vernickelten Messingblech bedeckt war, um ein etwaiges Benetzen des Filzes mit Wasser zu verhindern und um das Kalorimeter vor dem Einfluß einer größeren oder geringeren Nähe des Beobachters zu schützen.

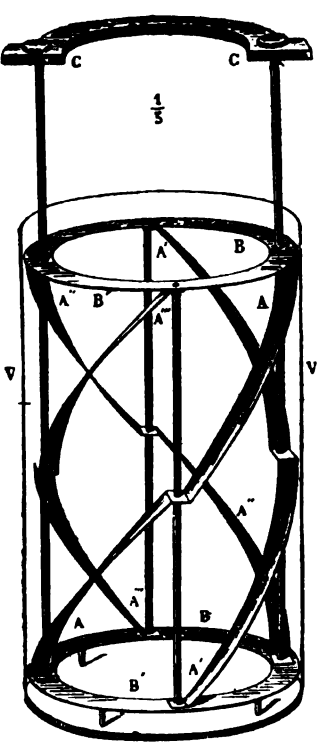


Fig. 4.
Berthelotscher Quirl.

Die Flüssigkeit im Kalorimeter muß in ununterbrochener Bewegung gehalten werden, damit alle Teile desselben eine gleichmäßige Temperatur haben. Das Umrühren der kalorimetrischen Flüssigkeit erfolgt durch eine Rührvorrichtung, die sich auf und ab bewegt. Da aber bei der Rührvorrichtung mit vertikaler Bewegung die Wasserschichten nicht gut vermischt werden und der feucht gewordene Draht bei jedesmaliger Berührung mit der Luft eine entsprechende Menge von Wasser verdunsten

läßt, konstruierte Berthelot l. c. einen Rührer (Fig. 4), dem diese Mängel nicht anhaften. Der Rührer besteht aus vier sehr dünnen schraubenförmigen Lamellen A, A′, A″, A‴, die gegen die Vertikale um ungefähr 45° geneigt und durch zwei horizontale Ringe B, B′ und vier senkrechte Stäbe verbunden sind. Die einzelnen Teile werden aus Platin oder Messing gefertigt. Zwei von den vertikalen Stäben ragen etwa 15 cm aus dem Kalorimeter hervor und sind an ihrem oberen Ende durch einen Halbring CC aus Holz verbunden. Der untere Ring ist mit vier Füßen von einigen Millimetern Höhe versehen. Durch einen elektromagnetischen Motor wird dem Rührer eine horizontale Drehbewegung um seine vertikale Achse erteilt. Durch den Stoß, den die schraubenförmigen Lamellen gegen das Wasser ausüben, wird dieses gleichzeitig in allen Höhen gegen die Mitte hin getrieben. Auf diese Weise erzielt man selbst mit geringem Kraftaufwand und durch eine verhältnismäßig langsame Bewegung in sehr kurzer Zeit eine äußerst vollkommene Mischung der Wasserschichten.

5. Wärmeeinheit

Unter Wärmeeinheit oder Kalorie begreift man den hundertsten Teil jener Wärmemenge, die 1 kg Wasser vom Schmelzpunkte des Eises bis zum normalen Siedepunkt des Wassers erhitzt.

Nach einer anderen Definition ist die Kalorie diejenige Wärmemenge, die von der Gewichtseinheit des Wassers absorbiert wird, indem sie sich von 0° auf 1° erwärmt. Je nachdem die Masse nach Kilogramm oder Gramm gemessen wird, unterscheidet man große (Kilogramm-) Kalorien und kleine (Gramm-)Kalorien. Die erstere wird abgekürzt mit Kal, die letztere mit kal bezeichnet.

Diese Kalorie wird auch mittlere oder Bunsensche Kalorie genannt, weil Bunsen die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100 = 1 gesetzt hat.

Mit Rücksicht darauf, daß, wenn man dem Mischungskalorimeter die Temperatur 0° gibt, es sich betauen und aus der Umgebung rasch Wärme aufnehmen würde, schlug Warburg vor, einen der Zimmertemperatur naheliegenden Wärmegrad zu wählen, nämlich 15° C — eine Temperatur, bei der auch die meisten Wärmemessungen ausgeführt werden. Als Fünfzehngradkalorie (die auch Regnaultsche genannt wird) bezeichnet also Warburg jene Wärmemenge, die 1 g Wasser von 14,5° auf 15,5° (Wasserstoffthermometer) erwärmt. Die Bunsensche Kalorie wird als gleich groß mit der Regnaultschen angesehen.

Die Kalorie kann auf die allgemeinen Masseneinheiten zurückgeführt werden, indem man sie als Äquivalent einer gewissen mechanischen Arbeit betrachtet, die durch 426 Kilogrammeter gemessen wird. Als Einheit der Arbeit (Energie) gilt das 10^7 Erg; 1 Watt $= 10^7$ Erg pro Sekunde, 1 kgm $= 10^5.981$ Erg, folglich ist 1 Watt $= \frac{10^7}{10^5.981}$

= 0,1019 kgm. Nun beträgt die zur Erhöhung von 1 kg Wasser um 1° notwendige Arbeitsmenge 426 kgm, oder 426 kgm Arbeit erzeugen 1000 g Kalorien, also 0,1019 kgm = 1 Watt werden demnach $\frac{1000 \cdot 0{,}1019}{426}$ = 0,2392 g Kalorien erzeugen.

6. Der Untersuchungsraum

Zur Ausführung kalorimetrischer Untersuchungen ist ein Raum erforderlich, dessen Temperatur von den Schwankungen der Außentemperatur so wenig wie möglich beeinflußt wird und dessen Wärme während der kalten Jahreszeit beliebig geregelt und gleichmäßig erhalten werden kann. Der Arbeitsraum muß von den Außenräumen durch eine Wand von der Dicke eines Ziegels getrennt und von großen mit Doppelrahmen versehenen, nach Norden gelegenen Fenstern erleuchtet sein. Bei südlicher Lage der Fenster ist eine konstante Temperatur viel schwerer zu erreichen. Im Raume zwischen den Doppelrahmen muß ein Thermostat oder eine Reihe Gasbrenner aufgestellt werden, um eine Abkühlung durch die Fenster zu verhindern. Da Wasser- und Luftheizung schwer zu regulieren sind, empfiehlt es sich nach Luginin[1]) gewöhnliche Kachelöfen zu benutzen. Der Eingang in den Arbeitsraum muß durch ein ebenso geheiztes Zimmer führen. Während des Versuches muß die Tür geschlossen sein, da das Öffnen der Tür einen Temperaturwechsel verursacht.

Stohmann hält es für zweckmäßig, den Arbeitsraum im Keller an der nach Norden gelegenen Seite zu errichten, von den anderen Räumen durch starke Wände zu trennen und mit einer Doppeltür zu versehen. Der Raum wird künstlich durch elektrische Lampen beleuchtet und durch einen kleinen Gasofen mit Thermoregulator erwärmt.

7. Das Thermometer

Die zur Messung der Temperaturänderungen des Kalorimeters dienenden Thermometer umfassen gewöhnlich nur einen kleinen Teil der Skala, um die Messung von hundertstel, selbst tausendstel Grad zu ermöglichen. Die Teilung wird durch Vergleichung mit den Normalthermometern hergestellt. Ihr Nullpunkt darf erst einige Jahre nach Fertigstellung bestimmt werden, weil er dann nicht so ausgedehnten Verschiebungen unterworfen ist wie der Nullpunkt der Normalthermometer, denn diese Thermometer sind nur den Schwankungen der Temperatur der Umgebung ausgesetzt.

Man benutzt gewöhnlich das bekannte Beckmannsche Thermometer das in hundertstel Grade geteilt ist. Es ist mit einem Queck-

[1]) Luginin, Beschreibung der Hauptmethoden, die bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind, Berlin 1897.



silberreservoir versehen und kann für beliebige Temperaturen eingestellt werden. Die Ablesungen geschehen mittels einer an der vertikalen Messingsäule gleitenden scharfen Lupe (man klemmt auch die Lupe am Thermometer selbst fest, damit sie ganz gerade steht), nachdem das Thermometer jedesmal durch einen leichten Schlag mittels eines mit Kautschuk überzogenen Glasstabes erschüttert worden ist, um die Adhäsion des Quecksilberfadens an der feinen Kapillarwand aufzuheben. An dunklen Tagen oder in dunklem Raum wird die Thermometerskala mittels einer elektrischen Glühlampe beleuchtet, die hinter der Milchglasskala des Thermometers an einem besonderen Stativ angebracht und verschiebbar ist. Um einer Erwärmung des Thermometers vorzubeugen, ist das Glühlämpchen in einem größeren, mit Flüssigkeit gefüllten Metallgehäuse eingeschlossen, an dessen Vorderwand ein mit Glas abgedichteter Schlitz von der Weite der Thermometerskala angebracht ist.

Jäger und Steinwehr[1]) bedienten sich neuerdings bei der Bestimmung des Wasserwertes eines Kalorimeters zur Beobachtung des Temperaturganges in der Vor- und Nachperiode sogenannter Platinthermometer, die es ermöglichen, den Temperaturgang mit einer wesentlich größeren Genauigkeit zu messen, als die Quecksilberthermometer.

Bei kalorimetrischen Untersuchungen ist es üblich, die Temperaturerhöhung der kalorimetrischen Flüssigkeit so zu regulieren, daß sie nicht über drei bis vier Grade steigt, denn eine höhere Temperatursteigerung verursacht auch einen entsprechend höheren Wärmeverlust des Kalorimeters und damit zugleich einen größeren Fehler bei der Berechnung dieses Verlustes.

Ferner müssen die kalorimetrischen Bestimmungen bei einer konstanten Temperatur ausgeführt werden, weil die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte schwer untereinander vergleichbar sind mit Rücksicht darauf, daß die Wärmekapazität des Wassers mit der Temperatur in sehr unregelmäßiger Weise wechselt. Am geeignetsten erscheint die der mittleren Zimmertemperatur entsprechende, d. h. 18° C. Zu diesem Zweck werden die Teilungen der Thermometer von 16° bis 23° vorgenommen. Mit Rücksicht auf die Abhängigkeit der Wärmekapazität des Wassers von der Temperatur ist es wünschenswert, die Temperatur vor und zum Schluß des Versuches festzustellen.

8. Korrektionsmethoden zur Berechnung der Wärmeverluste des Kalorimeters

Bei allen kalorimetrischen Messungen muß ein Fehler berücksichtigt werden, der sich darauf bezieht, daß das Kalorimeter während der ganzen Dauer des Versuches durch Wärmestrahlung, sowie durch die

[1]) Jäger u. Steinwehr, Bestimmung des Wasserwertes eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten. Verhandl. d. Deutsch. physik. Gesellsch. 5, 353 (1903).



Berührung mit der Luft und der Unterlage, auf der es steht, Erwärmung oder Abkühlung erleidet. Die Endtemperatur ist dann nicht allein eine Folge der zugeführten Wärmemenge, sondern noch anderer Wärmeeinflüsse und muß daher in den meisten Fällen eine Korrektion erfahren, die man als sogenannte Korrektion wegen der Abkühlung bezeichnet.

a) Das Rumfordsche Kompensationsverfahren

Zur Ermittelung dieser Fehlerquelle sind mehrere Verfahren vorgeschlagen worden, von denen das älteste und einfachste das sogenannte Rumfordsche Kompensationsverfahren ist. Dieses besteht darin, daß man den Versuch so anstellt, daß zu Beginn desselben die Temperatur des Kalorimeters niedriger ist, als die der Umgebung, am Ende desselben aber höher; so daß dem Kalorimeter in der ersten Periode dasselbe Wärmequantum von außen zugeführt worden war, als es in

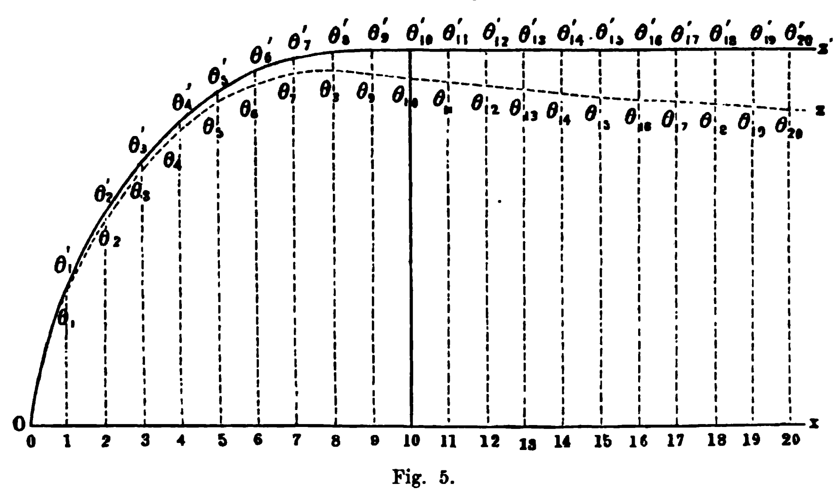


Fig. 5.

der zweiten an Wärme verlor. Ist die Temperatur der Umgebung ϑ, der beobachtete Temperaturanstieg Δ, so ist die Anfangstemperatur des Kalorimeters $\tau = \vartheta - \frac{\Delta}{2}$ und die Endtemperatur $\tau' = \vartheta + \frac{\Delta}{2}$, unter der Voraussetzung, daß die Dauer der beiden Perioden dieselbe ist und daß der Anstieg der Temperatur proportional der Zeit erfolge. Das ist aber in der Regel nicht der Fall, denn nach dem Eintauchen des erhitzten Körpers steigt die Temperatur sehr rasch, später langsam, das Kalorimeter befindet sich daher längere Zeit bei einer Temperatur über der Umgebung, als bei einer solchen unter derselben und es überwiegen daher die Wärmeverluste. Außerdem ist noch das zu berücksichtigen, daß auch die Verdunstung während der ganzen Dauer des Versuches einen Einfluß ausübt.

Die Kompensation gestaltet sich genauer, wenn man die Anfangstemperatur τ des Kalorimeters doppelt so tief unter der Umgebungstemperatur ϑ wählt, als die voraussichtliche Endtemperatur τ' über derselben zu liegen kommt.

Von einer Korrektur kann abgesehen werden nur in solchen Fällen, wenn der in das Kalorimeter gebrachte erhitzte Körper seinen Wärmeüberschuß rasch abgibt, weil er gut die Wärme leitet und eine relativ große Oberfläche hat. Bei der Mehrzahl der Versuche geht jedoch der Temperaturausgleich langsam vor sich, man darf die vom Thermometer angezeigte Maximaltemperatur des Kalorimeters nicht zur Berechnung des Temperaturanstieges benutzen. Bis zu dem Momente, wo infolge der vollen Wärmeabgabe ein regelmäßiges Fallen der Temperatur eintritt, erhält das Kalorimeter, trotz der stattfindenden Abkühlung durch einen in seinem Inneren sich abspielenden thermischen Prozeß eine gewisse Wärmemenge und es findet dadurch eine ungleichmäßige Temperaturabnahme statt. Eine genaue Bestimmung der Wärmemenge, die das Kalorimeter während des Versuches verliert, kann nur unter Berücksichtigung aller der Wärmeverluste erfolgen, die den verschiedenen Momenten des Versuches entsprechen. Die graphische Konstruktion[1]) (Fig. 5) gibt ein klares Bild über den Vorgang im Kalorimeter, d. h. über die verschiedenen Temperaturen und die ihnen entsprechenden Wärmeverluste.

Gesetzt den Fall, daß das Kalorimeter gegen Aufnahme sowie Abgabe von Wärme geschützt sei. Auf der Abszissenachse ox seien die Zeiten (Minuten) aufgetragen. Zur Zeit 0 werde der erhitzte Körper eingetaucht und die ausgezogene Kurve oz' stelle durch ihre Ordinaten die dabei hervorgerufenen Temperaturerhöhungen vor. Angenommen, daß mit der zehnten Minute ϑ'_{10} der Temperaturausgleich erreicht sei, so bleibt die Temperatur von da ab konstant auf der Höhe ϑ'_{10}. Die Zeit bis zu diesem Moment wird als Hauptperiode, die nach der zehnten Minute als Nachperiode bezeichnet.

Angenommen, das Kalorimeter ist nicht vollständig für den Wärmeverlust isoliert und verliert beispielsweise pro Minute etwa 2 % seines Temperaturüberschusses an die Umgebung. Zieht man die summierten Verluste von den Ordinaten ϑ'_1, ϑ'_2, ϑ'_3 .... ab, so erhält man die kürzeren Ordinaten ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3 .... und, nachdem man ihre Endpunkte verbindet, die gestrichene Kurve oz, die im Gegensatz zum idealen den wirklichen Verlauf der Temperatur darstellt. Wie ersichtlich, tritt das Temperaturmaximum ϑ_8 bereits ein, bevor noch alle überschüssige Wärme des erhitzten Körpers abgegeben ist, und daß sich aus dieser Maximaltemperatur in keiner Weise ein genauer Wert derjenigen Endtemperatur ableiten läßt, die eingetreten wäre, wenn keine Verluste stattgefunden hätten. Um diesen Wert abzuleiten, muß man irgend eine der beobachteten

---

[1]) Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik (1907). S. 171.

Temperaturen von ϑ_{10} an, d. h. eine nach Abgabe des ganzen Temperaturüberschusses des erhitzten Körpers beobachtete Temperatur benutzen und als Korrektion die Summe aller Temperaturverluste von Anfang bis zu diesem Punkt in Rechnung setzen. Das heißt in der Konstruktion, man nimmt irgend eine der Ordinaten der Nachperiode, z. B. ϑ_{10} oder ϑ_{11} usw. und ermittelt das zugehörige Supplementstück, das die Ergänzung bis zur Höhe der Horizontalen $\vartheta'_{10}z'$ liefert. — Der Eintritt des Momentes, wo der Körper seine ganze Wärme an das Kalorimeter abgegeben hat, wird daran erkannt, daß von da an ein regelmäßiges Fallen der Temperatur ϑ_{10}, ϑ_{11}, ϑ_{12} . . . eintritt.

Die Kurve oz ist zwar von ϑ_{10} an keine ganz gerade Linie, sondern eine Hyperbel, die sich allmählich der Abszissenachse nähert. Die Ordinaten bilden daher, streng genommen, keine arithmetische, sondern eine geometrische Reihe und nicht ihre Differenzen, sondern ihre Quotienten oder die Differenzen ihrer Logarithmen bleiben konstant. Innerhalb der Grenzen, in denen wir hier bleiben, können wir jedoch die Kurve durchaus als geradlinig, also die Differenzen der Ordinaten als konstant betrachten. Die erste Ordinate also, von der an die konstanten Differenzen beginnen, eignet sich (wie alle folgenden) zur Rechnung.

Die Verluste bestimmt man, indem man die mittlere Temperatur einer jeden Minute während des Versuches nimmt, d. h. die Werte $\frac{\vartheta_0 + \vartheta_1}{2}$, $\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$, $\frac{\vartheta_2 + \vartheta_3}{3}$ usw., von diesen die Umgebungstemperatur subtrahiert und auf solche Weise die mittleren Überschüsse der Kalorimetertemperatur über die Umgebungstemperatur erhält. Dann ermittelt man aus den Beobachtungen an den Ordinaten der Nachperiode die Temperaturverluste in einer Minute bei entsprechendem Temperaturüberschuß im Vergleich zur Umgebungstemperatur, unter der Voraussetzung, daß die Verluste pro Minute den Temperaturüberschüssen proportional sind. Nun müssen so viel Proportionen gelöst werden, als die Hauptperiode Minuten zählt, und so wird der Wärmeverlust einer jeden Minute festgestellt. Addiert man alle diese Verluste, so erhält man die Wärmemenge, die das Kalorimeter während des ganzen Versuches verliert, und indem man diese zu der Endtemperatur hinzufügt, erhält man die Temperatur, die das Kalorimeter gehabt hätte, wenn es während des Versuches keine Wärme verloren hätte.

An der Hand des nachstehenden Zahlenbeispiels läßt sich dies in folgender Weise erläutern.

1. Die erste Kolumne dieser Tabelle zeigt die Kalorimetertemperatur am Ende jeder Minute. 2. Die zweite Kolumne enthält das arithmetische Mittel zwischen den Anfangs- und Endtemperaturen jeder Minute der Hauptperiode; die letzte Zahl dieser Kolumne, 14,50 zeigt die mittlere Temperatur der ganzen Endperiode. 3. Die Zahlen der dritten Kolumne geben die Temperaturen der Umgebung an, die man in der Zwischenzeit zwischen den Ablesungen am Kalorimeter an einem in der Nähe frei

hängenden Thermometer abliest. 4. Die vierte Kolumne zeigt die Unterschiede zwischen den Temperaturen des Kalorimeters und der Umgebung. 5. Die fünfte Kolumne enthält den Verlust des Kalorimetes für jede Minute der Hauptperiode.

Zeiten	Abgelesene Temperatur des Kalorimeters Grad	Mittlere Kalorimeter-temperatur Grad	Mittlere Temperatur der Umgebung Grad	Mittlerer Überschuß der Kalorimetertemperatur über die Umgebungstemperatur Grad	Berechneter Wärmeverlust Grad
0′	$\vartheta_0 = 10{,}0$				
1′	$\vartheta_1 = 11{,}8$	10,9	12,05	— 1,15	— 0,023
2′	$\vartheta_2 = 12{,}70$	12,25	12,05	+ 0,20	+ 0,040
3′	$\vartheta_3 = 13{,}40$	13,05	12,05	+ 1,00	+ 0,020
4′	$\vartheta_4 = 13{,}90$	13,65	12,05	+ 1,60	+ 0,032
5′	$\vartheta_5 = 14{,}25$	14,08	12,05	+ 2,03	+ 0,041
6′	$\vartheta_6 = 14{,}50$	14,38	12,05	+ 2,33	+ 0,047
7′	$\vartheta_7 = 14{,}60$	14,55	12,05	+ 2,50	+ 0,050
8′	$\vartheta_8 = 14{,}65$	14,63	12,03	+ 2,60	+ 0,052
9′	$\vartheta_9 = 14{,}60$	14,62	12,02	+ 2,60	+ 0,052
10′	$\vartheta_{10} = 14{,}60$	14,62	12,02	+ 2,60	+ 0,052
11′	$\vartheta_{11} = 14{,}55$	14,50	12,0	+ 2,50	$\Sigma = + 0{,}396$
12′	$\vartheta_{12} = 14{,}50$				
13′	$\vartheta_{13} = 14{,}45$				
14′	$\vartheta_{14} = 14{,}40$				

Diese Zahlen der letzten Kolumnen werden in folgender Weise berechnet: Dem Temperaturüberschuß des Kalorimeters am Anfang des Nachversuches von 2,50 Graden entspricht ein Wärmeverlust von 0,05° pro Minute, so entspricht einem Temperaturüberschuß von 1° ein Verlust von $\frac{0{,}05}{2{,}50} = 0{,}02^{\circ}$. Mit dieser Zahl multipliziert man sämtliche Zahlen der vorletzten Kolumne und erhält so die Wärmeverluste des Kalorimeters durch Abkühlung für jede Minute der Hauptperiode.

Aus der letzten Kolumne der Tabelle ist ersichtlich, daß der Verlust der ersten Minute negativ ist, die Verluste der folgenden Minuten positiv sind, die Summe der Verluste während der ganzen Periode 0,396 oder 0,40° ist. Dies ist die Korrektion C, die man zur Endtemperatur ϑ_{10} hinzuaddieren muß:

$$T = \vartheta_{10} + C = 14{,}60 + 0{,}40 = 15{,}00.$$

Zieht man von T die Anfangstemperatur ϑ_0 ab 10,00,

so erhält man die wahre Temperaturerhöhung = 5,00°.

b) Abkühlungskonstante

Das von Regnault längere Zeit benutzte Verfahren gründet sich auf das von Newton aufgestellte Proportionalitätsgesetz, nach dem die Abkühlungen des Kalorimeters den Temperaturüberschüssen desselben proportional sind.

Man bringt die Flüssigkeit des Kalorimeters (z. B. 500 ccm Wasser) auf eine Temperatur, die die Temperatur der Umgebung um n Grad übersteigt, wobei als Temperatur der Umgebung diejenige angenommen wird, die ein in einiger Entfernung aufgehängtes Thermometer anzeigt, und beobachtet dann 5 Minuten lang den Temperaturverlust des Kalorimeters. Dividiert man nun die beobachtete Zahl durch 5, so erhält man den Verlust für eine Minute; dieser Wert durch n dividiert gibt den Verlust A für einen Temperaturüberschuß von einem Grad an. Diese Zahl A wird als konstant betrachtet.

Es sei mit demselben Kalorimeter ein Versuch ausgeführt worden, bei dem von Minute zu Minute die Temperaturen $\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3 \ldots \vartheta_{11}$ und die Temperatur der Umgebung beobachtet worden seien. Für eine beliebige Minute, beispielsweise diejenige, die zwischen den Beobachtungen der Temperaturen ϑ_3 und ϑ_2 liegt, ist dann die mittlere Temperatur des Systems $\frac{\vartheta_3 + \vartheta_2}{2}$, der Temperaturüberschuß $\frac{\vartheta_3 + \vartheta_2}{2} - T$ und die Korrektion $A\left(\frac{\vartheta_3 + \vartheta_2}{2} - T\right)$. Nimmt man nun die Summe dieser Korrektionen für alle Intervalle von je einer Minute vom Anfang bis zum Ende des Versuches, so erhält man die Gesamtkorrektion, d. h. den Temperaturverlust, den das System während des Versuches erlitten hat. Dieser Verlust muß zu der Differenz von Anfangstemperatur und Endtemperatur des Kalorimeters addiert werden. Bei gleichförmig steigender Temperatur genügt es, das Mittel zwischen der höchsten und niedrigsten Temperatur für das betreffende Zeitintervall zu nehmen, die Temperatur der Umgebung abzuziehen und die Differenz mit dem Wert A, sowie mit m, der Dauer des Zeitintervalls in Minuten ausgedrückt, zu multiplizieren:

$$m A\left(\frac{\vartheta_n + \vartheta_0}{2} - T\right)$$

Die Korrektion wird also mit Hilfe einer Konstanten, der sogenannten Abkühlungskonstanten ausgeführt, die ein für allemal bestimmt ist.

c) Korrektionsverfahren von Regnault-Pfaundler[1])

Die Methode der Abkühlungskonstanten hat Regnault später verlassen und eine andere zuverlässigere ausgearbeitet. Denn die Zimmertemperatur ist merklich verschieden von derjenigen der das Kalorimeter

---

[1]) L. Pfaundler. Über die Wärmekapazität verschiedener Bodenarten usw. Pogg. Anal. **129,** 102 (1866).

unmittelbar umgebenden Luftschichten; in der nächsten Umgebung wechselt sie, je nach dem Grade der Nähe, noch mehr; bei großer Nähe oder gar Berührung durch das Thermometer wird der Gang des Versuches vollständig gestört und die Wärmeverluste dadurch vermehrt — eine genaue Bestimmung der Umgebungstemperatur läßt sich somit nicht durchführen. Der Hauptvorzug des Regnaultschen Korrektionsverfahrens besteht eben darin, daß auf die Temperatur der Umgebung gar keine Rücksicht genommen wird, sondern ihr Einfluß wird festgestellt, indem man die Temperaturabnahme mißt, die in den der Hauptperiode vorhergehenden und in den auf dieselbe folgenden fünf Minuten beobachtet wird.

Der ganze Versuch zerfällt in drei Perioden. Die Vorperiode umfaßt etwa 10 Zeitintervalle ($^1/_3$, $^1/_2$ oder 1 Minute) vor dem Einbringen des erhitzten Körpers; die zweite, Hauptperiode beginnt mit dem Momente des Eintauchens und dauert bis zum Eintritt einer konstanten

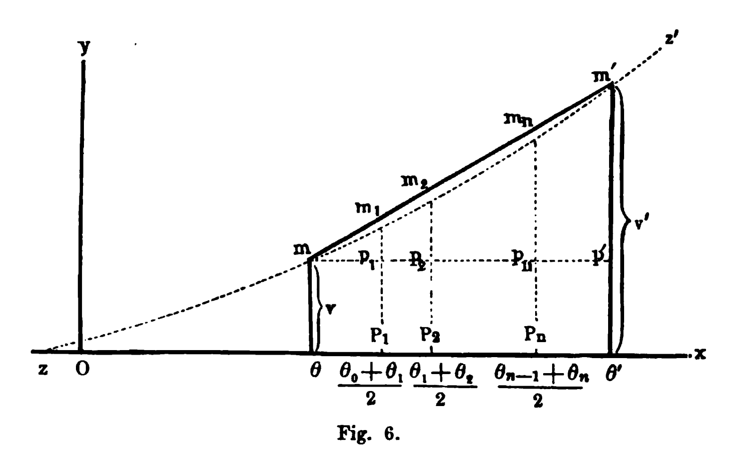


Fig. 6.

Temperaturveränderung; die dritte, Nachperiode, umfaßt 10 weitere Zeitintervalle.

Es bedeute t die Mitteltemperatur der Anfangsperiode, v den mittleren Wärmeverlust pro Intervall dieser Periode, τ' die mittlere Temperatur und v' den mittleren Wärmeverlust pro Intervall der Endperiode. Die Temperatur am Ende des ersten, zweiten, dritten Intervalles der Hauptperiode wird mit ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3 bezeichnet; dann ist ϑ_0 die Anfangs- und ϑ_n die Endtemperatur der Hauptperiode; n bedeutet die Anzahl der Intervalle der Hauptperiode; $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \ldots \tau_n$ die mittleren Temperaturen der einzelnen Intervalle, also $\tau_1 = \frac{\vartheta_0 + \vartheta_1}{2}$, $\tau_2 = \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$, ...

$$\tau_n = \frac{\vartheta_{n-1} + \vartheta_n}{2}.$$

Die graphische Darstellung (Fig. 6) des Versuches geschieht in der Weise, daß man auf der Abszissenachse 0x das Stück 0ϑ aufträgt = der

Mitteltemperatur der Anfangsperiode τ; das Stück $0\vartheta_1$ = der Mitteltemperatur der Endperiode τ'; die Stücke $0P_1$, $0P_2$ . . . $0P_n$ gleich den Mitteltemperaturen $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \ldots \tau_n$. Die Ordinaten ϑm und $\vartheta_1 m_1$ stellen den mittleren Verlust in der Anfangsperiode = v resp. Endperiode = v_1 dar. Nun verbindet man m und m_1 durch eine Gerade, trägt dann die mittleren Temperaturen $\frac{\vartheta_0 + \vartheta_1}{2}$, $\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$ . . . . der einzelnen Intervalle der Hauptperiode als Abszissen auf und bildet die Summe aller zu P_1, P_2 . . . P_n gehörigen Ordinaten. Diese Summe ist die gesuchte Korrektion C.

Diese Konstruktion gilt für den Fall, daß die Temperatur der Umgebung keinen Veränderungen unterliegt. Bei Gültigkeit des von Newton aufgestellten Proportionalitätsgesetzes würde man eine durch die Endpunkte der Ordinaten gehende gerade Linie mm erhalten. Da aber die Proportionalität zwischen Temperaturüberschuß und Verlust nicht genau zutrifft, so tritt an die Stelle der Geraden mm' eine schwach gekrümmte, die Abszissenachse auf der negativen Seite durchschneidende Kurve.

Aus dieser graphischen Konstruktion leitet Pfaundler eine Formel ab, die unter dem Namen der „Regnault-Pfaundlerschen Korrektionsformel" bekannt ist. Für irgend eine Ordinate, z. B. des n-ten Intervalles sehen wir, daß $m_nP_n = P_np_n + m_np_n = m_np_n + v$.

In den Dreiecken $mm'p'$ und mm_np_n gilt

$$p_nm : p_nm_n = p'm : p'm',$$

substituiert man p_nm durch $\frac{\vartheta_{n-1} + \vartheta_n}{2} - \tau$, ferner $p'm'$ durch $v' - v$ und $p'm$ durch $\tau' - \tau$, so erhält man

$$p_nm_n : \left[\frac{\vartheta_{n-1} + \vartheta_n}{2} - \tau\right] = (v' - v) : (\tau' - \tau),$$

woraus folgt

$$p_nm_n = \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \left[\frac{\vartheta_{n-1} + \vartheta_n}{2} - \tau\right]$$

Der Wärmeverlust im n-ten Intervall der Hauptperiode ist

$$m_nP_n = v_n = v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \left[\frac{\vartheta_{n+1} + \vartheta_n}{2} - \tau\right]$$

Addiert man alle den Wärmeverlusten entsprechenden Ordinaten, so erhält man für $v_1 + v_2 + \ldots + v_n$, wobei n die Zahl der Intervalle bedeutet, den vollen Wärmeverlust, ausgedrückt durch

$$\Sigma v = nv + \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \left[\vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 + \ldots + \vartheta_{n-1} + \frac{\vartheta_1 + \vartheta_n}{2} - n\tau\right]$$

$$= nv + \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \left[\sum_1^{n-1}\vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} - n\tau\right].$$

Ist die Temperaturveränderung während der ersten oder letzten Periode = 0, oder findet eine Zunahme nicht ein Verlust statt, so setzt man anstatt v oder v' bezw. Null — v oder — v'. Da es am günstigsten

ist, den Versuch bei einer so niedrigen Anfangstemperatur zu beginnen, daß es nach dem Versuche auch noch ein wenig unter der Umgebungstemperatur bleibt, v somit immer negativ bleibt, so gestaltet sich dann die Formel in folgender Weise:

$$\frac{v - v_1}{\tau' - \tau}\left[\sum_1^{n-1}\vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} - n\tau\right] - nv.$$

Stohmann stellt die letzte Ablesung der Vorperiode als Anfangstemperatur ϑ in die Hauptperiode, wodurch diese Formel die nachstehende Form annimmt, da die Zahl der Intervalle nicht mehr n, sondern $n - 1$ ist:

$$\Sigma\Delta\tau = \frac{v - v_1}{\tau_1 - \tau}\left[\sum_1^{n-1}\vartheta + \frac{\vartheta_1 + \vartheta_n}{2} - n\tau\right] - (n - 1)\,v.$$

Bei seinen Versuchen findet der Ausgleich der Temperatur so rasch statt, daß die Maximaltemperatur bereits nach Ablauf einer Minute nach der Zündung fast vollständig erreicht ist. Stohmann leitet die Bedingungen, unter denen der Wert $\Sigma\Delta\tau$ ein absolutes Minimum wird, in folgender Weise ab.

Da nach Ablauf der ersten Minute keine erheblichen Temperaturveränderungen mehr vorkommen, so kann man in roher Annäherung setzen:

$$\vartheta_2 = \vartheta_3 = \vartheta_4 = \vartheta_n$$

Ebenso angenähert ist $\tau = \vartheta_1$ und $\tau' = \vartheta_n$, daher wird

$$\Sigma\Delta\tau = \frac{v - v_1}{\vartheta_n + \vartheta_1}\left[(n - 2)\,\vartheta_n + \vartheta_1 + \frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} - n\vartheta_1\right] - (n - 1)\,v$$

oder umgerechnet:

$$\Sigma\Delta\tau = \left(- n + \frac{3}{2}\right) v' - \frac{1}{2}\,v = -(n - 2)\,v' - \frac{v + v'}{2}$$

Die Bedingung dafür, daß $\Sigma\Delta\tau$ ein absolutes Minimum wird, ist also:

$$-(n - 2)\,v' - \frac{v + v'}{2} \text{ oder } v = (-2n + 3)\,v'$$

Da im allgemeinen die bei der Verbrennung entwickelte Wärme sich nach fünf Minuten völlig ausgeglichen hat, so würde die Minimalkorrektion erreicht werden, wenn $v = -7v'$ wäre. Dies ist, wenn bei konstanter Umgebungstemperatur gearbeitet wird, leicht zu erreichen, da sich die mutmaßliche Größe der Temperatursteigerung, und damit die Größe des Einflusses der Umgebungstemperatur unter Anwendung des Walterschen Gesetzes, im voraus berechnen läßt.

Bei Körpern mit sehr hohem Brennwert ist es vorzuziehen, sich mit einer etwas größeren, dafür um so genauer bestimmbaren Korrektion zu begnügen, indem man die Anfangstemperatur so wählt, daß nur ein geringes Steigen in der Vorperiode erfolgt. Denn bei einem sehr hohen Wert von v, d. h. wenn man in der Vorperiode eine stark steigende Temperatur wählen muß, dann wird die Sicherheit der Temperatur-

bestimmung bei der Entzündung der Substanz sehr beeinträchtigt, weil eine erhebliche Bewegung des Quecksilberfadens des Thermometers stattfindet. Auch darf man nie eine so tiefe Anfangstemperatur wählen, daß etwa der Taupunkt erreicht wird und das Kalorimeter mit Wasser beschlägt.

Die Geschwindigkeit des Temperaturausgleiches zwischen der Bombe und dem Kalorimeterwasser hängt hauptsächlich von der Größe der Bewegung ab, die dem Kalorimeterwasser erteilt wird. Bei intermittierendem Umrühren des Wassers wird noch nach Ablauf der zweiten und dritten Minute eine nicht unbedeutende Temperatursteigerung beobachtet, während bei ununterbrochen und kräftig umgerührtem Wasser in der zweiten Minute nur noch verhältnismäßig wenig Wärme abgegeben wird. Stohmann beobachtete den Gang der Temperatur bei ununterbrochen bewegtem Rühwerk während der Verbrennung in einzelnen Versuchen von 5 zu 5 Sekunden und erhielt folgende Zahlen, die den Stand des Thermometers in Teilstrichen angibt, von denen jeder sehr annähernd 0,014° entspricht.

Minute	Sekunden	Stand	Differenz
Erste Minute	0 Sekunden	103,7 pp. Zündung.	
„ „	5 „	104 „	
„ „	10 „	113 „	9
„ „	15 „	143 „	30
„ „	20 „	180 „	37
„ „	25 „	122 „	32
„ „	30 „	238 „	26
„ „	35 „	258 „	20
„ „	40 „	271 „	13
„ „	45 „	283 „	12
„ „	50 „	290 „	7
„ „	55 „	297 „	7
Zweite „	0 „	302 „	5
„ „	5 „	305 „	3
„ „	10 „	307 „	2
„ „	15 „	309 „	2
„ „	20 „	310 „	1
Zweite Minute	25 Sekunden	311	
„ „	30 „	312	1
„ „	35 „	313	1
„ „	40 „	313	0
„ „	45 „	314	1
„ „	50 „	314	0
„ „	55 „	314,5	0,5
Dritte „	0 „	314,5	0
„ „	5 „	314,7	0,2
„ „	10 „	314,8	0,1
„ „	15 „	314,8	0
„ „	25 „	314,8	0
Vierte „	— „	314,9	0,1
Fünfte „	— „	314,7	—0,2
Sechste „	— „	314,4	—0,3

Setzt man die für die vollen Minuten beobachteten Werte in wirkliche Grade um, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Minute	Temperatur	Differenz
0 Minute	13,862°	
1 „	16,564°	2,702°
2 „	16,733°	0,169°
3 „	16,739°	0,006°
4 „	16,736°	— 0,003°
5 „	16,732°	— 0,004°

Aus dieser Beobachtung ist ersichtlich, daß während der ersten Minute rund 94% und nach Ablauf der zweiten Minute 99,8% der Wärme von der Bombe an das Kalorimeter abgegeben sind. Da aber wegen des nicht gleichmäßigen Temperaturverlaufes die mittlere Temperatur der ersten Minute etwas höher liegt als das arithmetische Mittel der Temperaturen zu Anfang und zu Ende derselben, so empfiehlt Stohmann in die Regnault-Pfaundlersche Formel ein Korrektionsglied ein-

zuschalten, das durch einige Versuche zu nahezu $^1/_9$ der Differenz $\vartheta_2 - \vartheta_1$ gefunden wurde; die Korrektionsformel lautet:

$$\Sigma\Delta\tau = \frac{v - v_1}{\tau_1 - \tau}\left[\sum_1^{n-1}\vartheta\tau + \frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} + \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{9} - n\tau\right] - (n-1)\,v$$

Die durch das Korrektionsglied herbeigeführte Änderung der Korrektion ist jedoch sehr gering, sie erreicht selten den Wert von 0,002°. W. Jäger und H. Steinwehr[1]) halten es aber für unzulässig, „dieses für einen speziellen Fall bestimmte Korrektionsglied allgemein anzuwenden, vielmehr ist es notwendig, in jedem Fall die Zeitabschnitte so eng zu wählen, daß die zu ermittelnde Korrektion mit der genügenden Schärfe bestimmt werden kann. . . .“

Beispiel einer Korrektionsbestimmung nach Regnault-Pfaundler

Es sei die spezifische Wärme des Kalksandes zu bestimmen.

Feinkörniger Kalksand bei 100° C getrocknet	20,769 g
Wasserwert des Kalorimetergefäßes, samt Rührer und Thermometer	2,50 g
Gewicht des Wassers	97,50 g
	100,00 g

Reduzierter Barometerstand 699,6 m. Dauer eines Intervalles 20 Sekunden.

	Signal	Thermometer-teilungen	Differenz		Signal	Thermometer-teilungen	Differenz
Vorperiode	0	162,6	—	Nachperiode	23	211,3	0,1
Vorperiode	10	162,9 = ϑ_0	—	Nachperiode	24	211,2	0,1
Hauptperiode	11	185,0	—	Nachperiode	25	211,1	0,1
Hauptperiode	12	200,0	—	Nachperiode	26	211,0	0,1
Hauptperiode	13	206,1	—	Nachperiode	27	210,9	0,1
Hauptperiode	14	209,5	—	Nachperiode	28	210,8	0,1
Hauptperiode	15	210,7	—	Nachperiode	29	210,6	0,2
Hauptperiode	16	211,3	—	Nachperiode	30	210,5	0,1
Hauptperiode	17	211,5	—				
Hauptperiode	18	211,5	0				
Hauptperiode	19	211,5	0				
Hauptperiode	20	211,5	0				
Hauptperiode	21	211,5	0				
Hauptperiode	22	211,4 = ϑ_n	0,1				

[1]) W. Jäger und H. Steinwehr. Beitrag zur kalorimetrischen Messung von Verbrennungswärme. Zeitschr. physik. Chem. 53, 163 (1905).

Von der 22. Ablesung an findet ein gleichmäßiges Sinken der Temperatur statt, man wählt daher $\vartheta_n = 211,4$.
Die mittlere Temperatur der Vorperiode

$$\tau = \frac{162,6 + 162,9}{2} = 162,75.$$

Abkühlungsgeschwindigkeit der Vorperiode . . . . $v = \frac{162,6 - 162,9}{10} = -0,03.$

Mittlere Temperatur der Hauptperiode $\tau' = \frac{211,4 - 210,5}{2} = 210,95.$

Abkühlungsgeschwindigkeit der Nachperiode . . . . $v' = \frac{211,4 - 210,5}{8} = +0,11.$

$$\sum_1^{n-1}\vartheta = 2280,1.$$

$$\vartheta_0 + \vartheta_n = \underline{187,15}$$

$$2467,25$$

da n = 12, so ist $n\tau = \underline{1953,00}$.

$$\sum_1^{n-1}\vartheta - n\tau = 514,25$$

Wird diese Differenz mit $v - v' = 0,14$ multipliziert und das Produkt durch $\tau' - \tau = 48,20$ dividiert, so erhält man 1,49. Fügt man nun zu dieser Zahl $nv = -0,36$ hinzu, ergibt sich die Korrektur für die Abkühlung $C = +1,13$ und die wahre Endtemperatur wird $\vartheta_n + C = 211,4 + 1,13 = 212,53$, und die Erhöhung der Temperatur des Wassers im Kalorimeter $\Delta\vartheta = \vartheta_n - \vartheta_0 + C = 211,4 - 162,9 + 1,13 = 49,63$ Thermometerteilungen.

Die Erhöhung der Temperatur durch die Benetzungswärme = 0,1 Teilstriche. Da ein Teilstrich 0,0858° C gleich ist, so findet man die wahre Temperaturerhöhung $\Delta\vartheta = 4,25°$ C, die Endtemperatur $\vartheta_n + C = 16,10°$ C; die Temperatur des Dampfes $T = 97,70°$ C. Hieraus berechnet sich die spez. Wärme

$$S = \frac{1}{20,769}\left[\frac{100 + 4,25}{97,70 - 16,10} - 0,8692\right] = 0,2089.$$

d) Korrektionsverfahren von Berthelot

Man teilt den Versuch in drei Perioden und beobachtet von Minute zu Minute den Gang des Thermometers 5—10 Minuten während der ersten Periode, d. h. vor Beginn der Wärmeabgabe an das Kalorimeter, dann wärend der zweiten Periode, d. h. während der ganzen Dauer des eigentlichen Versuches und endlich zehn oder mehr Minuten nach Beendigung des Versuches, vorausgesetzt den Fall, daß der Temperaturanstieg 4° betrage. Hierauf entfernt man die Flüssigkeit aus dem Kalorimeter, ersetzt sie sofort durch ein gleiches Volumen reinen Wassers von der-

selben Temperatur. die die Flüssigkeit zu Ende des Versuches hatte, und beobachtet zehn Minuten den Stand des Thermometers. Jetzt entzieht man dem Kalorimeter einen Teil der Flüssigkeit und ersetzt ihn durch ein gleiches Volumen Wasser von niedrigerer und zwar solcher Temperatur, daß die ganze Flüssigkeitsmenge im Kalorimeter eine Temperatur von nur 3° mehr als die Anfangstemperatur erhält, und beobachtet wieder zehn Minuten den Stand des Thermometers von Minute zu Minute. Man entfernt von neuem einen Teil des Kalorimeterwassers und ersetzt ihn durch kälteres Wasser, so daß der Temperaturüberschuß nur noch 2° beträgt usw. und erhält auf solche Weise im Laufe von 30—40 Minuten alle Daten, um eine Kurve konstruieren zu können, die den wirklichen Wärmeverlust für jede Minute des ursprünglichen Versuches und für jeden Temperaturüberschuß dieser Minute angibt. Dieses empirische Verfahren ist in allen Fällen, bei jeder beliebigen Dauer des Versuches anwendbar, jedoch unter der Bedingung, daß für eine gleichmäßige Beschaffenheit der Umgebung gesorgt wird.

Zur Kontrolle füllt man unmittelbar nach dem Versuch das Kalorimeter mit der gleichen Menge reinen Wassers und läßt das Instrument bei unveränderter Beschaffenheit der Umgebung dieselben Temperaturüberschüsse wie beim Hauptversuch nochmals in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen. Bei Anwendung dieses Verfahrens kann man bei einer langsam im Innern des Kalorimeters stattfindenden Reaktion feststellen, ob die Reaktion in Wirklichkeit beendet ist und in welchem Augenblick das Ende eingetreten ist. Dieser Augenblick tritt dann ein, wenn der Abkühlungsprozeß des mit Kalorimeterflüssigkeit gefüllten Kalorimeters mit dem Gang der Abkühlung eines mit destilliertem Wasser gefüllten Kalorimeters gleichen Schritt zu halten beginnt, in dem keine thermochemischen Vorgänge stattfinden.

Luginin machte vergleichende Berechnungen der Abkühlungskorrektion nach Regnaults (abgekürztem) und Berthelots Verfahren und fand bei der Verbrennung von Butyron bei einer Temperatursteigerung von 2,564° eine Korrektion nach Regnault von 0,136°, nach Berthelot 0,134°; bei der Bestimmung des Brennwertes von Önanthol fand er bei einer Temperatursteigerung von 3,902° eine Korrektion von 0,202° nach Regnault resp. 0,198° nach Berthelot.

e) **Adiabatisches Verfahren**

1. Chemisches Verfahren von Richards, Henderson und Forbes.

Richards, Henderson und Forbes[1]) machten darauf aufmerksam, daß die von Regnault angegebene Methode nicht vollständig genügt, die durch die Abkühlung bedingten Fehlerquellen zu beseitigen. Denn

[1]) Richards, Henderson und Forbes. Elimination von thermometrischer Nachwirkung und zufälligen Wärmeverlusten in der Kalorimetrie. Zeitschr. physik. Chem. 52, 551 (1905).



das ihr zugrunde liegende Newtonsche Abkühlungsgesetz ist für kleine Temperaturunterschiede mit annehmbarer Genauigkeit gültig und nur für ein stetiges, langsam stattfindendes Abkühlen geprüft worden; Fälle, bei denen die Temperatur plötzlichen Änderungen unterworfen ist, sind nicht berücksichtigt worden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Geschwindigkeit der Abkühlung nach einer plötzlichen Temperaturänderung nicht identisch mit der einer langsam stattfindenden sein kann, da die Mitführungsströmungen, von denen das Abkühlen zum Teil herrührt, nicht sogleich in ihrem vollen Umfange auftreten.

Eine weitere Fehlerquelle sehen Richards, Henderson und Forbes darin, daß das Thermometer der wirklichen Temperatur mit entsprechender Geschwindigkeit nachzukommen nicht vermag. Sie zeigten, daß das Nachhinken des Thermometers hinter der Temperatur von einer selbst nur schwach sich abkühlenden oder erwärmenden Umgebung einen merklichen Fehler für die Schätzung der Temperatur der Umgebung bedingt. Dieses Nachhinken läßt sich leicht bestimmen und eine bequeme Korrektion dafür anbringen.

Diese beiden Fehlerquellen können dadurch beseitigt werden, daß man künstlich die Temperatur der Umgebung des reagierenden Systems mit gleicher Geschwindigkeit verändert, wie das System selber seine Temperatur ändert. Es läßt sich auf diese Weise eine Reaktion wirklich adiabatisch machen, so daß sie während des ganzen Reaktionsverlaufes an ihre gleich warmen Umgebungen weder Wärme verliert, noch von denselben Wärme aufnimmt, so daß alle Korrektionen wegen Abkühlung vermieden werden können. Um dies zu erreichen, umgibt man das Kalorimeter mit Gefäßen, in denen eine geeignete Wärmereaktion derartig vor sich geht, daß den erwähnten Bedingungen Genüge geleistet wird. Als leicht regulierbare und für diesen Zweck sehr geeignete Reaktion wird die Neutralisation von Natronhydrat mit konzentrierter Schwefelsäure gewählt.

2. Elektrisches Verfahren von Benedikt und Higgins

Um dem Einfluß der Wärmeverluste und der Trägheit des Thermometers bei den kalorimetrischen Untersuchungen auszuschalten, haben J. Benedikt und H. Higgins[1]) zur Regulierung der Temperatur des ganzen kalorimetrischen Systems die elektrische Heizung mit gutem Erfolg angewandt (s. Adiabatisches Kalorimeter).

f) Trägheitskorrektion für Bombe und Thermometer von Jäger und Steinwehr

Bei der Ausführung der elektrischen Eichung einer kalorimetrischen Bombe haben W. Jäger und H. Steinwehr die Frage aufgeworfen,

[1]) An adiabatic calorimeter for use with the calorimetric bomb. Journ. Amer. Soc. 32, 461 (1910).

ob in dieser Eichungsmethode kein prinzipieller Fehler liege, da bei der Verbrennung die Wärme aus dem Inneren der Bombe stammt, also der Temperaturausgleich und der Temperatursprung zwischen der Bombenwand und dem Wasser bei Versuchen und elektrischer Eichung ein verschiedener ist. Bei der Verbrennung ist die Temperatur der Innenwand der Bombe zum Schluß der Verbrennung höher und bleibt es auch beim Eintritt eines konstanten Temperaturabfalles, d. h. auch wenn die Außentemperatur niedriger ist als die erreichte Endtemperatur des Wassers. Bei der elektrischen Eichung dagegen erwärmt sich zuerst die Außenwand, aber beim Eintritt des Temperaturabfalls ist die Innenwand ebenso wie bei der Verbrennung auf höherer Temperatur. Jäger und Steinwehr finden, daß für Thermometer und Bombe eine Korrektion für Trägheit angebracht werden kann, die aber für die Bombe sehr klein und für beide Messungen gleich ist. Der Verlauf der Temperaturzeitkurve, der bei der elektrischen Eichung und der Verbrennung verschieden sein kann, kommt nur für die Korrektion wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung in Betracht. Anders verhält es sich, wenn man die Wärmekapazität aus der Masse des Wassers und der Metallmassen und ihren spezifischen Wärmen berechnet; bei diesem Verfahren müßte man eine Korrektion für die Trägheit der Bombe anbringen. Das von Stohmann zu der Regnault-Pfaundlerschen Formel für den Temperaturaustausch mit der Umgebung hinzugefügte Korrektionsglied ist nicht allgemein anwendbar und fällt fort, wenn man die Intervalle so auswählt, daß die zu ermittelnde Korrektion mit genügender Schärfe bestimmt werden kann.

9. Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme

Die zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Körper angewandten Methoden beruhen auf drei verschiedenen Prinzipien:

1. Verbrennung in einem Sauerstoffstrome unter gewöhnlichem Druck;
2. Verbrennung mit gebundenem Sauerstoff;
3. Verbrennung im Sauerstoff bei einem Druck von 25 und mehr Atmosphären.

1. Bestimmung der Brennwärme in einem Sauerstoffstrome unter gewöhnlichem Druck

Diese Methode ist zuerst von Dulong begründet und von Favre und Silbermann verbessert worden. Letztere gaben dem Apparat seine typische Form, sie verbrannten die zu untersuchende Substanz in einer Metallkammer und verfolgten den Prozeß durch einen am oberen Teil

[1]) Jäger und H. Steinwehr. Bestimmung des Wasserwertes eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten. Verh. d. physik. Gesellsch. 5, 50 (1903). Zur kalorimetrischen Messung der Verbrennungswärme. Zeitschr. physik. Chem. 53, 553 (1905).

der Kammer befestigten Spiegel, der jedoch eine deutliche Beobachtung des Lämpchens nicht gestattete. Berthelot ersetzte die metallene Verbrennungskammer durch eine gläserne, die eine bessere Beobachtung der Vorgänge im Inneren ermöglicht.

Der von Favre und Silbermann benutzte Apparat (Fig. 7) bestand aus der Verbrennungskammer A, die am Deckel des Kalorimeters befestigt

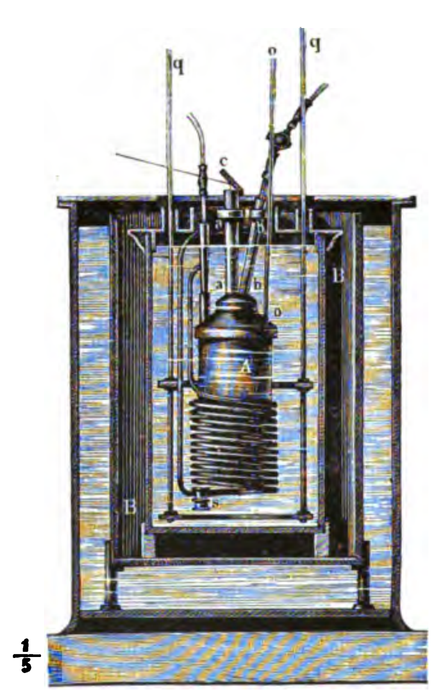


Fig. 7.
Kalorimeter von Favre und Silbermann

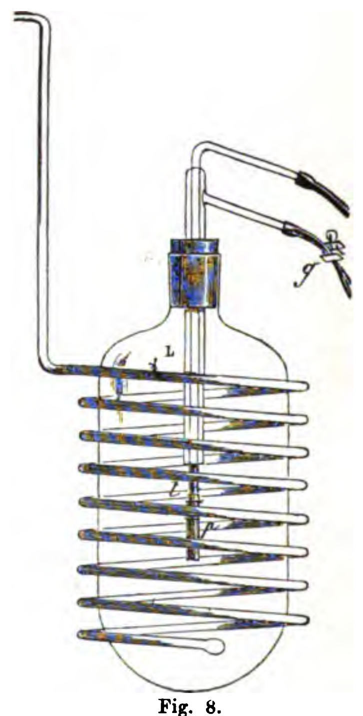


Fig. 8.
Berthelotsche Glaskammer für Verbrennung von Gasen.

war; in dem Deckel befanden sich Öffnungen, die zur Aufnahme des Thermometers und des ringförmigen Rührers qq dienten. Der Zwischenraum zwischen B und dem Kalorimeter war mit Daunen, der Raum zwischen B und dem äußeren Gefäß mit Wasser gefüllt. Das Rohr O diente zur Einleitung des zur Verbrennung nötigen Sauerstoffs, durch die Röhre b wurde das zu verbrennende Gas eingeführt; bei festen Körpern wurde der Sauerstoff durch die Röhre b geleitet. Die Verbrennungsgase gehen durch das Schlangenrohr und entweichen nach außen. Das Rohr a ist durch eine starke Glasplatte geschlossen, durch die man mittels des Spiegels c den Gang des Verbrennungsprozesses beobachten kann.

Zur Verbrennung von Flüssigkeiten dienen Lämpchen (Fig. 10), für feste Körper kleine Platinzylinder mit netzartigem Boden.

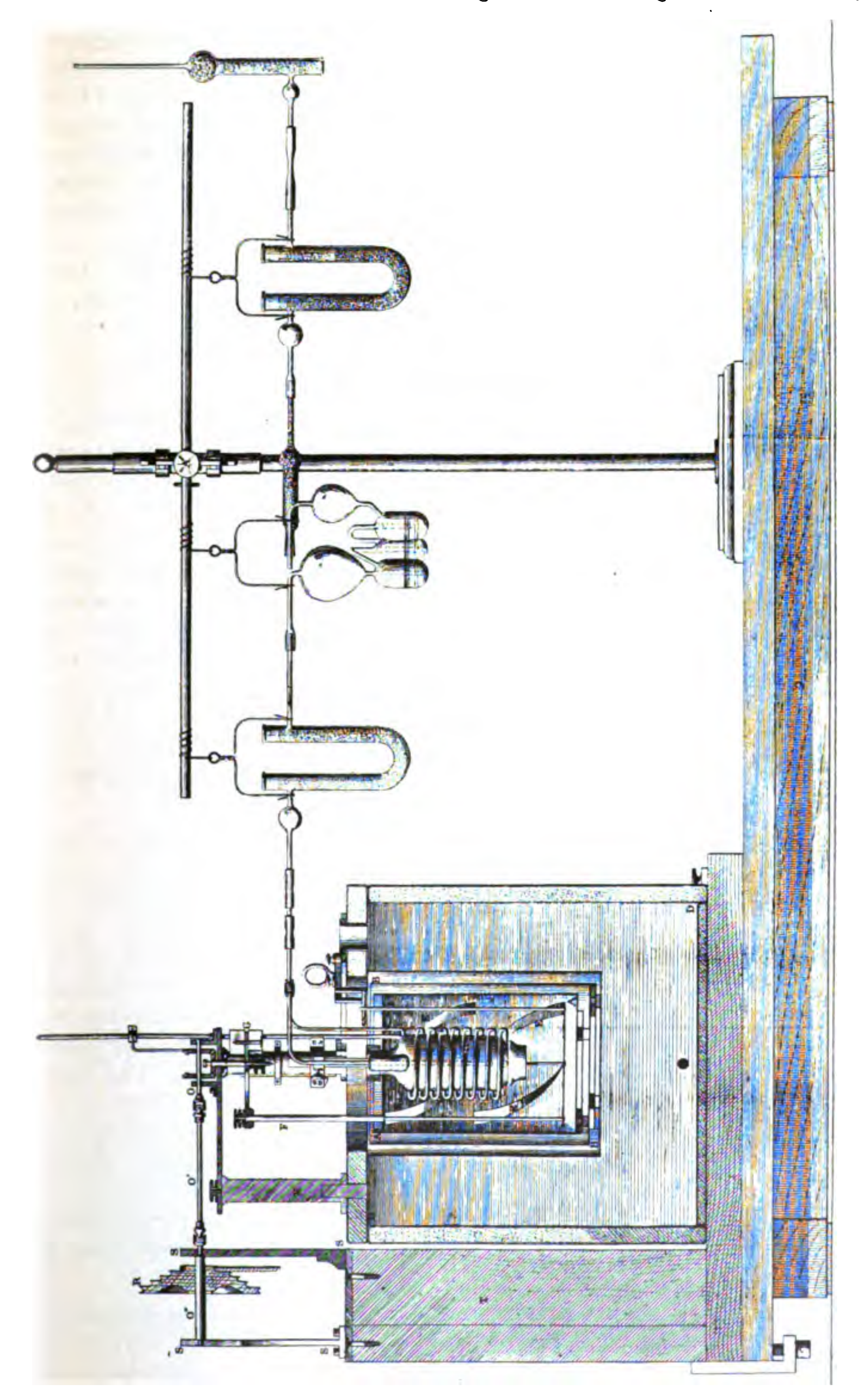


Fig. 9. Luginin'sche Verbrennungskammer im Kalorimeter.

Der von Berthelot modifizierte Apparat für feste und flüssige Körper besteht aus einer gläsernen Verbrennungskammer mit zwei vertikalen Tubulaturen, die Glaskammer für Verbrennung von Gasen (Fig. 8) ist nur mit einem Tubus versehen, der zwei konzentrische Röhren L und l trägt, von denen die eine das brennbare Gas, die andere den Sauerstoff zuführt. Diese Röhren endigen unten mit einem dünnen aufgerollten Platinblech p. Nachdem man die Kammer in das Kalorimeter eingesetzt hat, nimmt man den doppelten Tubus in die Hand, läßt die beiden Gase eintreten und entzündet sie am Ende der Röhren. Dann reguliert man die beiden Gasströme so, daß in der Luft eine regelmäßige Verbrennung stattfindet, schließt die Kammer mit dem Stopfen und setzt die Verbrennung im Inneren fort.

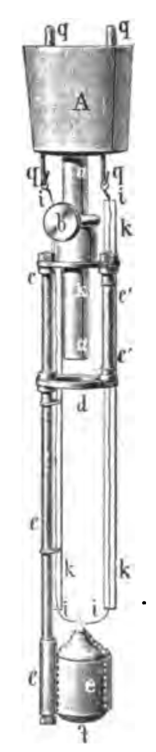


Fig. 10. Glaslämpchen von Luginin.

Brennbare Flüssigkeiten verbrennt man in der Kammer, indem man sie in gewogene kleine Lampen bringt, die man im Augenblick des Eintauchens in die mit Sauerstoff gefüllte Verbrennungskammer anzündet und die Verbrennung mittels eines Sauerstoffstromes unterhält.

Die von Luginin[1]) benutzte Kammer (Fig. 9) ist unten offen und wird durch ein silbernes 5 cm^3 fassendendes Becherchen geschlossen, indem man es an der Glaswand des unteren Kammerteiles mit Mastix befestigt. Um ein allzuschnelles Verdunsten der Substanz durch Erhitzen des Lämpchens beim Brennen zu vermeiden, setzt man das Lämpchen in das mit Wasser gefüllte Becherchen. Da das Wasser im Becherchen die aufgenommene Wärme an das Kalorimeter abgibt, so findet nie ein übermäßiges Erhitzen des Lämpchens statt.

Die Wahl des Lämpchens muß mit besonderer Sorgfalt getroffen werden. Für jede einzelne Substanz muß durch Vorversuche eine besondere Form des Glaslämpchens gefertigt werden, es muß die ihrer Beschaffenheit entsprechende Stärke und Länge des Astbestdochtes ausprobiert werden, da niemals eine gleichmäßige Verbrennung stattfindet, wenn nicht die jeder einzelnen Substanz eigentümlichen Bedingungen voll und ganz erfüllt sind. Luginin hält folgende Konstruktion für sehr zweckmäßig (Fig. 10).
In den den oberen Tubus der Kammer schließenden Kautschukpfropfen A ist ein dicker Glasstab a eingelassen, an dem mittels einer Quetschschraube b zwei Messingstäbe C und C′ befestigt sind. Diese Stäbe tragen einen Messingring d, dessen Innenseite mit der Glimmerplatte ausgelegt ist, um den Pfropfen vor der Lampenflamme zu schützen. Am unteren Ende des Glasstabes cc ist der die Lampe f tragende Ring e

[1]) Luginin. Sur la mesure de chaleur de combustion des matières organiques. Ann. chim. phys. (V) 27, 347 (1882).

befestigt. Die Anzündung geschieht durch folgende Vorrichtung: in den Kautschukpfropfen sind zwei silberne Stäbe g mit längs der Achse angebrachten Vertiefungen eingelassen; in diese Vertiefungen steckt man nadelförmige Elektroden. Die in Glasröhrchen k isolierten Platinelektroden ii werden an den Haken der Stäbe q befestigt. Die Enden der Drähte sind unmittelbar über dem Asbestdocht der Lampe gebogen und dienen zum Entzünden derselben. Das Entzünden geschieht, nachdem die Kammer in das Kalorimeterwasser getaucht wird.

Der Sauerstoff wird vor dem Eintritt in die Verbrennungskammer von Kohlensäure und Wasserdampf auf das sorgfältigste befreit.

Die Verbrennungsprodukte werden von einem Absorptionsapparat absorbiert, der aus drei aufeinander folgenden U-förmigen Chlorkalziumröhren und dann aus drei Röhren besteht, die mit fein gekörntem senfsamengroßem Natronkalk gefüllt sind. Die sechs Absorptionsröhren sind an einem horizontalen Stabe mittels versilberter Drahtschlingen aufgehängt und dieser wird von einer Klemme getragen, die durch Trieb und Zahnstange an einem Stativ auf- und abwärts bewegt werden kann. Diese von Luginin[1]) angegebene Einrichtung ist nötig, um die mit der Verbrennungskammer verbundenen Absorptionsröhren gleichzeitig mit der Kammer heben und senken zu können.

Da die Verbrennungsgase noch Produkte der unvollständigen Verbrennung, wie CO, Kohlenwasserstoffe usw. enthalten können, lassen Favre und Silbermann die Gase, nachdem sie die Absorptionsröhren passiert haben, über glühendes Kupferoxyd streichen, fangen die neuerdings gebildete Kohlensäure und Wasser in Absorptionsröhren auf und wägen. Luginin[2]) stellt den Ofen für die Ergänzungsverbrennung in einem vom Arbeitsraum getrennten Zimmer auf, weil man sonst die Konstanz der Temperatur im ersteren schwer erhalten kann.

Stohmann[3]) verbindet das letzte Absorptionsrohr mit einem Aspirator, dessen Ausflußgeschwindigkeit so reguliert wird, daß ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Manometer, das in die Sauerstoffzuleitung vor der Verbrennungskammer eingeschaltet ist, nie einen Überdruck zeigt. Der Druck soll in der Verbrennungskammer nie den der Atmosphäre übersteigen, da manche Körper, die reich an Kohlenstoff sind, beim Verbrennen unter geringerem Überdruck eine rußende Flamme geben.

Ausführung der Verbrennung.

Man reguliert zuerst die Temperatur des in das Kalorimeter einzufüllenden Wassers derart, daß sie zu Anfang der Verbrennung um etwas niedriger, und zu Ende um etwas höher, als die der umgebenden Luft ist; hierauf wird eine genau gewogene Menge dieses Wassers ins

---

[1]) l. c.
[2]) l. c.
[3]) Stohmann, Rodatz und Herzberg. Zeitschr. pr. Chem. **33**, 241 (1886).

Kalorimetergefäß gebracht. Dann verbindet man die Apparatenteile miteinander, schließt die Kammer mit einem Kautschukstöpsel, versenkt sie in das Kalorimeterwasser und füllt mit Sauerstoff. Nun setzt man den Rührer in Bewegung und nach einigen Minuten, sobald das Wasser im Kalorimeter gut durchgemischt ist, liest man die Temperatur τ_1 ab und wiederholt diese Ablesungen im Laufe von etwa zehn Minuten jede Minute, so daß man eine Reihe von Ablesungen τ_1 τ_2 τ_3 ... τ_n erhält, die die erste Periode des Versuches bilden. Inzwischen füllt man das Lämpchen mit der zu verbrennenden Substanz und wägt. Sofort nach der letzten Ablesung τ_n der ersten Periode schraubt man die Verbrennungskammer in die Höhe so, daß der Hals derselben aus dem Wasser hervorragt, setzt rasch das entzündete Lämpchen ein und versenkt die Kammer wieder unter das Niveau des Wassers. Unmittelbar darauf setzt man den Rührer in Bewegung, öffnet den Hahn des Sauerstoffbehälters so weit auf, daß ein gleichmäßiger Strom in die Kammer tritt, und bestimmt die Anfangstemperatur der Hauptperiode ϑ_1. Die Ablesungen werden so von Minute zu Minute gemacht, bis die Temperatur nach dem Verlöschen des Lämpchens gleichmäßig wird, und man erhält dann die zweite Reihe von Beobachtungen ϑ_1 ϑ_2 ϑ_3 ... ϑ_n. Mit dem Fallen der Temperatur beginnt die Nachperiode, in der die Ablesungen am Thermometer wieder von Minute zu Minute erfolgen, bis die Differenzen ganz gleichmäßig werden und man erhält so die Reihe τ'_1 τ'_2 τ'_3 ... τ'_n.

Berechnung des Versuches.

Verbrannte Substanz Propylalkohol 0,6773 g.

	Vorperiode		Hauptperiode		Nachperiode
1	17,500	10	17,690	25	20,370
2	17,500	11	18,020		20,360
3	17,498	12	18,406		20,352
4	17,495	13	18,800		20,342
5	17,494	14	19,200		20,332
6	17,492	15	19,500		20,324
7	17,492	16	20,000		20,314
8	17,490	17	20,250		20,304
9	17,488 Entzündung des Lämpchens ϑ_0	18	20,320		20,294
		19	20,352		20,282
		20	20,368		20,272
		21	20,380		20,262
		22	20,380 Das Lämpchen erlischt		20,250
		23	20,380		20,240
		24	20,380 ϑ_n		20,230

Korrektion für die Abkühlung, berechnet nach der Regnault-Pfaundlerschen Formel (s. S. 20) $nv + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\sum_{1}^{n-1}\vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} - n\tau\right)$, beträgt 0,104°. Um diesen Wert ist die während der Verbrennung gebildete Wärmemenge zu gering gefunden, derselbe ist der Temperaturdifferenz $\vartheta_n - \vartheta_0$ hinzuzuaddieren und man erhält so den wahren Wärmewert der Substanz (20,380 — 17,488 + 0,104) = 2,996°. Das Wasser des Kalorimeters und der Wasserwert aller in dasselbe eintauchender Teile = 2167,679 g, folglich beträgt die dem Kalorimeter unmittelbar mitgeteilte Wärme: 2167,679 × 2,996 = 6494,36 kal.

Die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate betrug:

Chlorkalziumrohr	0,0902 g
Kaliapparat	1,8169 g
Natronkalkrohr	0,0071 g
Chlorkalziumrohr von der Ergänzungsverbrennung	0,0070 g
Natronkalkrohr „ „ „	0,0051 g.

Folglich waren aus der Verbrennungskammer 0,0902 g Wasser dampfartig entwichen, dessen Dampfwärme der Verbrennungswärme hinzugefügt werden muß. Die von den Wasserdämpfen entführte Wärme beträgt annähernd 28,05 kal.

Das sich bei der Ergänzungsverbrennung bildende Wasser 0,0070 g entspricht 0,0008 g Wasserstoff, die beim Verbrennen und Umsetzen in Wasser nach Favre und Silbermann 34462 × 0,0008 = 25,6 kal liefern.

Ferner waren bei der Ergänzungsverbrennung 0,0051 g CO_2 aus 0,0033 g CO gebildet; diese scheiden beim Übergang in CO_2 : 3403 × 0,0033 = 7,93 kal aus, die der Verbrennungswärme der Substanz hinzuaddiert werden.

Man erhält so als Gesamtwärme von 0,6755 g Kaprylalkohol 6494,4 + 28,1 + 25,6 + 7,9 = 6556,0 kal; der Wärmewert von 1 g Kaprylalkohol ist folglich 9705 kal.

Diese Methode ist jedoch nicht für die Bestimmung der Brennwärme aller organischer Körper gleich verwendbar; so gelingt es z. B. nicht, bei der Verbrennung flüchtiger Körper, mit einem unter 80—100° liegenden Siedepunkte, sowie kohlenstoffreicher Körper streng genaue Resultate zu erhalten. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe verbrennen in der Lampe unter Bildung einer mehr oder weniger russenden Flamme und Absetzen von etwas Ruß in der Kammer. Großen Schwierigkeiten begegnet man bei der Verbrennung chlorhaltiger Kohlenwasserstoffe, da das Chlor beim Brennen in einem Sauerstoffstrome unter gewöhnlichem Druck nicht in irgend einer einzigen bestimmten Verbindung auftritt. Dagegen sind Verbindungen von Kohlenstoff und Chlor, die gleichzeitig eine genügende Menge Wasserstoff enthalten, durch Sauerstoff verbrennbar, da sich dann Kohlensäure, Chlorwasserstoff und Wasser bilden.

Auf diese Eigenschaft gründet sich eine Methode von Thomsen[1]), die darin besteht, daß die gasförmige oder dampfförmige Verbindung mit Wasserstoff gemischt und durch Sauerstoff verbrannt wird.

Um eine vollständige und regelmäßige Verbrennung zu erzielen, konstruierte Thomsen einen „Universalbrenner", dessen Prinzip darauf beruht, daß die zu verbrennende Flüssigkeit mittels eines Dochtes in eine Röhre gehoben wird, die durch einen vom galvanischen Strom durchflossenen, schraubenförmig gewickelten Draht auf eine passende Temperatur gebracht wird. Gleichzeitig wird durch diese Röhre Luft oder Sauerstoff geleitet, in denen die Flüssigkeit verdampft. Das Gasgemenge wird am oberen Ende des Rohres, das mit einem Aufsatz von Platin versehen ist, entzündet und man kann die Flamme so regeln, daß sie gleichförmig und rußfrei brennt.

Thomsen[2]) führte die Bestimmung der Brennwärme organischer Verbindungen mittels nachstehend beschriebenen Apparates.

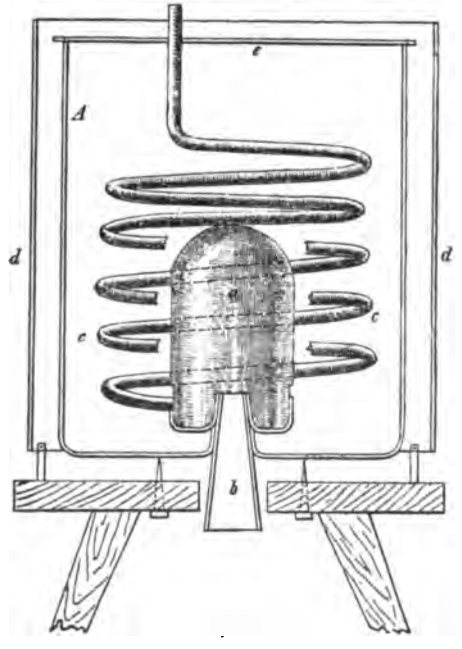


Fig. 11.
Kalorimeter von Thomsen.

Das Kalorimeter.

Der innere Teil des Kalorimeters (Fig. 11) besteht aus einem aus Platin gefertigten Verbrennungsraume a von 200 cm³ Inhalt, der von einem schlangenförmigen Rohr cc umgeben ist; durch dieses gelangen die Gase aus dem Kalorimeter in den Absorptionsapparat. Der Verbrennungsraum ist unten mit einem einwärts gehenden konischen Platinrohr versehen, das zur Befestigung des Platinapparates im Kalorimeter dient. In der Öffnung b wird der Universalbrenner befestigt. Das aus dünnem Messingblech gefertigte, auf drei Spitzen ruhende Kalorimetergefäß A von drei Liter Inhalt wird durch eine Ebonitplatte e bedeckt. Da die Temperatur im Arbeitsraume stundenlang konstant bleibt, so steht es frei im Zimmer und ist nur durch einen oben und unten offenen Ebonitschirm gegen die Wärmestrahlung des Experimentators geschützt.

---

[1]) Thomsen. Thermochemische Untersuchungen 2, 339.
[2]) Thomsen. Thermochemische Untersuchungen. B. 4.

Behälter für die zu verbrennenden Gase.

Zur Aufnahme des zu verbrennenden Gases dient ein mit Quecksilber gefüllter Apparat, der aus zwei Gefäßen C und D besteht (Fig. 12), von denen C das zu untersuchende Gas unter Quecksilber enthält, D dagegen das zum Verdrängen des Gases nötige Quecksilber. Die Aufgabe dieses Apparates besteht darin, während der Dauer des Versuches das Gas aus dem Behälter C mit unveränderter Geschwindigkeit zu verdrängen und für die verschiedenen Gase die nötige Geschwindigkeit zu ermöglichen. Das konstante Ausströmen erreicht man dadurch, daß man im Gefäß D das ausfließende Quecksilber durch Luft ersetzt, die durch die am unteren Ende mit einer seitlichen engen Öffnung versehene und am oberen Ende sehr eng ausgezogene Röhre b eindringt. Die Mündung muß so stark verengt sein, daß beim Ablaufen des Quecksilbers nur kleine Luftblasen sich bilden. Vom Behälter D fließt das Quecksilber in die oben offene Röhre e, die unten mit dem Behälter C in Verbindung steht; die Druckvermehrung merkt man am Quecksilbermanometer k. Öffnet man die Hähne g und h und schließt i, so strömt die Luft durch diese aus dem Behälter und durch Einstellung des Hahnes h leistet man dem Gase solchen Widerstand, daß im Behälter ein Überdruck entsteht und sich unverändert hält, so lange die Ausströmung des Quecksilbers dauert. Schließt man nun die Hähne c und g und läßt den Hahn unverändert, so ist der Apparat für den Versuch vorbereitet; man braucht nur dann die Hähne c und g zu öffnen, so findet die Ausströmung des Gases unter demselben Überdruck wie vorher statt. Den Gasbehälter füllt man mit Gas in der Weise, daß man die Hähne i und l öffnet, wobei das Quecksilber aus D fließt und die Luft dringt durch i hinein.

Sauerstoffbehälter.

Der aus Kaliumchlorat dargestellte Sauerstoff wird vor dem Eintritt in den Behälter (s. Fig.) durch konzentrierte Kalilauge gereinigt und, bevor er in das Kalorimeter einströmt, getrocknet. Der Apparat AB ist so eingerichtet, daß der Sauerstoff mit unveränderter Geschwindigkeit aus diesem zum Kalorimeter strömt, unabhängig von der Änderung der Wassersäule im Gasbehälter B und dem Wasserbehälter A. Die Geschwindigkeit wird durch die Höhe des Behälters A bestimmt und einmal eingestellt, liefert dann der Gasbehälter stets in gleicher Zeit eine gleich große Menge Sauerstoff (s. unter Ausführung der Verbrennung).

Universalbrenner für flüchtige organische Körper.

Die zu verbrennende Flüssigkeit wird in den kleinen Gasbehälter a (Fig. 13) gebracht, wo sie von einem Docht aus Baumwolle oder Asbest aufgesaugt und so durch die Röhre b in die Höhe gezogen und hier erwärmt wird. Die Röhre b ist von einer weiteren Glasröhre umgeben;

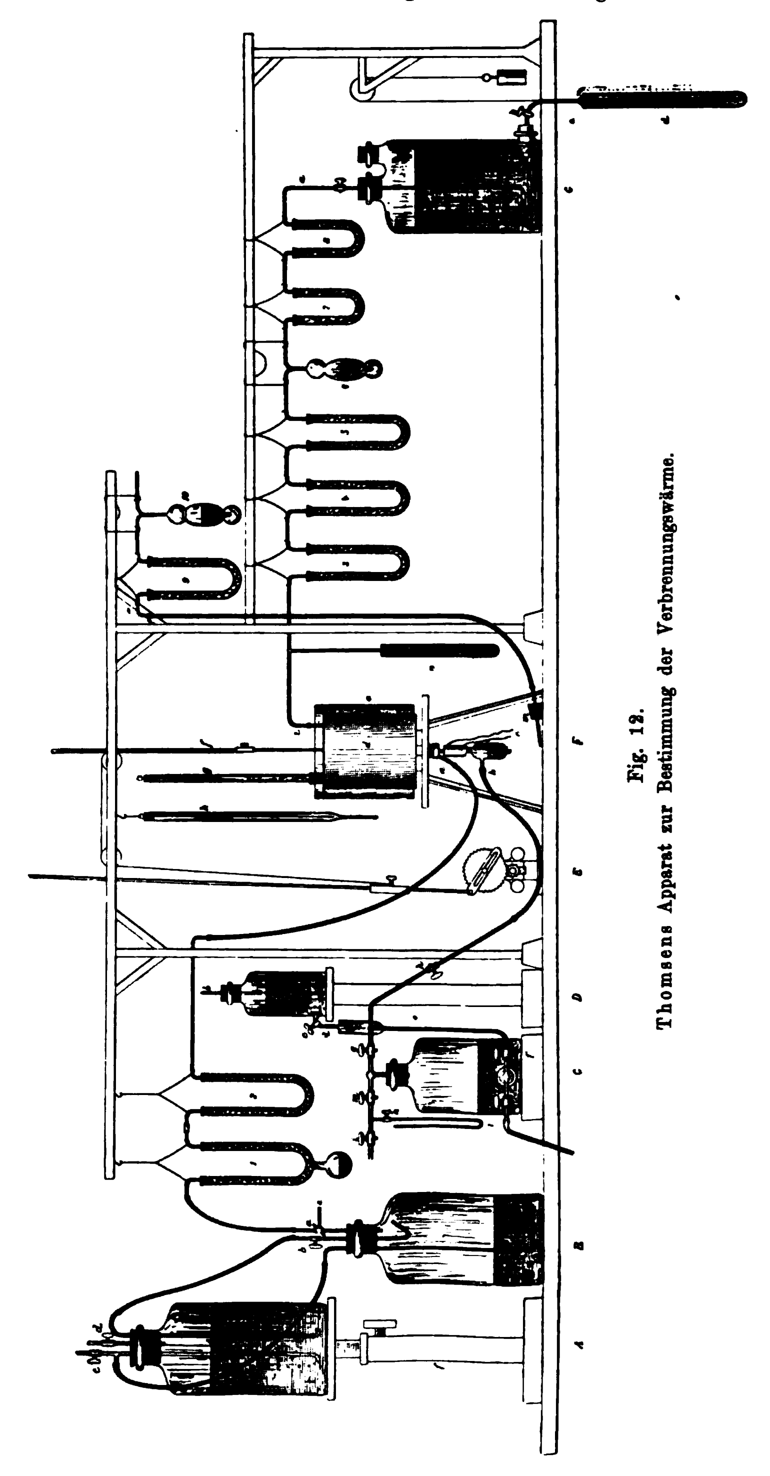


Fig. 12.
Thomsens Apparat zur Bestimmung der Verbrennungswärme.

im Zwischenraum befindet sich eine Spirale aus dünnem Platindraht, deren Enden e und f hervorragen. Läßt man einen elektrischen Strom durch diese Spirale gehen, so kann man die Temperatur der Flüssigkeit im Dochte auf eine beliebige Höhe erhitzen. Hat nun die Temperatur den Siedepunkt des Körpers erreicht, so entwickelt sich der Dampf desselben mit einer von der Stärke des elektrischen Stromes abhängigen Geschwindigkeit, da diese die zur Bildung des Dampfes nötige Wärmemenge liefert. So lange die Stärke des elektrischen Stromes sich nicht ändert, bleibt auch die Dampfentwicklung konstant und die Flamme bei h ändert nicht ihre Größe. Um eine Kondensation des Dampfes zwischen b und h zu verhindern, ist ein doppelter Silberdraht in der Platinröhre h eingepreßt, der in seiner ganzen Länge von h bis b durch die erhitzte Röhre h erwärmt wird und auf solche Weise die Abkühlung des Dampfes verhindert, ohne daß dadurch eine Änderung der dem Kalorimeter zugeführten Wärmemenge hervorgerufen wird.

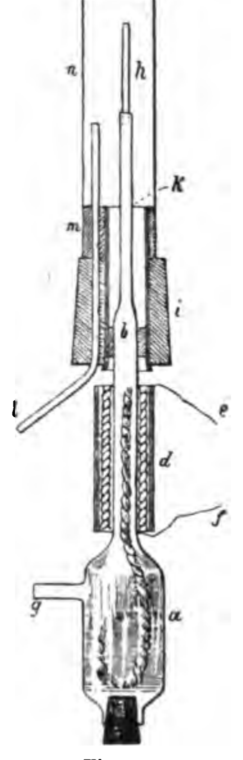


Fig. 13.
Universalbrenner

Will man den zu untersuchenden Körper in einem Gasstrom verbrennen, so wird dieser durch die Öffnung g des unteren Glasbehälters eingeführt. Man regelt dann einerseits die Stärke der Gaszufuhr, anderseits diejenige des elektrischen Stromes, bis die Flamme eine zweckmäßige Größe erreicht, rußfrei brennt und keinen Graphit in der Brennöffnung absetzt. Zu diesem Zweck stellt man den Brenner in ein mit einem Aspirator verbundenes, unten offenes Glasgefäß, in dem dann die Verbrennung unter denselben Bedingungen stattfindet wie im Kalorimeter. So lange der Luftstrom und der elektrische Strom konstant bleiben, tritt keine Änderung in der Verbrennung ein. Die Temperatur des Dampfes wird niedriger sein, als der Siedepunkt der Flüssigkeit.

Der Universalbrenner wird im Kalorimeter in der Weise befestigt, daß man das Rohr b mittels eines Kautschukringes in das etwas weitere Glasrohr k luftdicht einsetzt; dieses Glasrohr befindet sich in dem die Öffnung b des Kalorimeters schließenden Kautschukstopfen i. Der Raum zwischen den Röhren k und b ist mit Glaswolle gefüllt und bildet eine Isolation für die Wärme der Röhre b. Durch das Rohr l wird der für die Verbrennung nötige Sauerstoff dem Verbrennungsraum zugeführt. Die mittels des durchbohrten Korkzylinders m befestigte Platinröhre n umschließt beide Röhren (die den zu Wasserstoff zu verbrennenden Dampf liefern), um eine vollständige Ausnutzung des Sauerstoffs zu erzielen. Der Sauerstoffstrom wird so geregelt, daß die aus dem Kalorimeter aus-

tretenden Verbrennungsprodukte noch etwa 50% freien Sauerstoff enthalten.

Ausführung der Verbrennung.

Der Sauerstoff wird von dem Behälter AB (Fig. 12) geliefert. Öffnet man die Hähne a, b und c und schließt d, so strömt die Luft aus dem Behälter B mit konstanter Geschwindigkeit; man stellt den Dreiwegehahn so, daß der Sauerstoff durch die mit konzentrierter Schwefelsäure und Kalihydrat gefüllten Röhren 1 und 2 geht. Das den Sauerstoff verdrängende Wasser fließt vom Behälter A in den Behälter B, während atmosphärische Luft durch den Hahn c in den Behälter A eindringt. Man beobachtet die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff ausströmt, wenn der Behälter A sich in bestimmter Höhe befindet, und man kann dann mittels einer am Stativ angebrachten Teilung diesen so einstellen, daß er in der Minute die für den Versuch zweckmäßige Sauerstoffmenge liefert. CD stellt den Quecksilbergasometer dar zur Aufnahme der zu untersuchenden Gase. Öffnet man die Hähne l, m und i, während die übrigen geschlossen bleiben, so kann man den mit Quecksilber gefüllten Behälter C mit dem zu untersuchenden reinen und trocknen Gase durch i füllen. Ein Gas mit mehr als einem Atom Kohlenstoff im Molekül wird mit trockner und kohlensäurefreier atmosphärischer Luft oder mit Luft und Sauerstoff verdünnt, damit es rußfrei verbrennen kann. Schließt man die Hähne l und i, öffnet dagegen c, f, g, h, k und m, so fließt das Quecksilber mit konstanter Geschwindigkeit aus dem Behälter D in den Behälter C und verdrängt die Luft aus demselben durch g und h zum Brenner. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wird durch die am Hahn c befestigte Röhre d bestimmt. Durch Drehung des Hahnes h leistet man dem Gasstrome einen solchen Widerstand, daß der Überdruck im Behälter C 2—3 cm Quecksilber entspricht, was man am Manometer ablesen kann. Die von der aus D in der Minute abfließenden Quecksilbermenge abhängende Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases ändert sich dadurch nicht, aber der Gasstrom wird von allen Schwankungen befreit. Nun schließt man die Hähne c und g und erhält dann beim Öffnen derselben einen Gasstrom von vorher bestimmter Stärke, der während der Dauer des Versuches konstant bleibt.

F ist das Kalorimeter mit dem Universalbrenner. In dem Deckel des Kalorimeters ist das Thermometer g befestigt. Der an der Stange befestigte Rührer wird von der elektromagnetischen Maschine in Bewegung gesetzt. Durch den Universalbrenner tritt das zu verbrennende Gas und der dazu nötige Sauerstoff in das Kalorimeter ein, die gasförmigen Verbrennungsprodukte gehen durch die Röhre i zu den Absorptionsröhren, wo sie aufgefangen werden.

Besteht der zu verbrennende Körper aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, so wird die Röhre 3 mit Chromsäure und Schwefelsäure, 4 mit Chlorkalzium und 5 mit konzentrierter Schwefel-

säure gefüllt, um den Wasserdampf und etwaige Stickstoffoxyde zurückzuhalten; 6 enthält 40%ige Kalilauge, 7 und 8 festes Kalihydrat. Von den Absorptionsröhren gehen die Gase zum Aspirator. Sind seine Hähne a und b geöffnet, so saugt er die Luft aus den Absorptionsapparaten mit konstantem Druck und folglich auch mit konstanter Geschwindigkeit, die durch Senken oder Heben der Röhre d vermehrt oder vermindert werden kann. Man gibt der Röhre d eine solche Stellung, daß der Druck im Kalorimeter etwa 1 cm geringer ist als derjenige der äußeren Luft, was man am Wassermanometer n beobachten kann.

Ist der zu verbrennende Körper gasförmig, so wird er im Behälter C aufbewahrt. Man reguliert den Hahn h, bis das Gas im Behälter C einen Überdruck von 2—3 cm Quecksilber zeigt, dann wird der Sauerstoffbehälter A in diejenige Höhe gebracht, die einen der Flamme des brennenden Gases entsprechenden Sauerstoffstrom liefert, d. h. eine doppelt so große Quantität als die theoretisch berechnete. Sind die beiden Apparate auf einen bestimmten Konsum eingestellt, so ändern sie sich nicht, und eine solche Einstellung ist für jede Versuchsreihe nur einmal nötig.

Feste und flüssige Körper werden in den Behälter des Universalbrenners gefüllt, wo sie durch die Wärme des durch die Spirale des Brenners gehenden galvanischen Stromes verflüchtigt werden; die Leitungsdrähte c der Spirale sind mit einem Regulator verbunden, so daß man dem galvanischen Strome die nötige Stärke erteilen kann. Bei flüchtigen Körpern wird ein Bunsen-Element angewendet, für Körper mit höherem Siedepunkt sind oft drei Elemente nötig, gewöhnlich werden zwei Elemente gebraucht. Die Vergasung wird durch einen mit Sauerstoff gemischten Luftstrom unterstützt; man benutzt dann entweder den Quecksilbergasometer oder besser ein dem Sauerstoffapparat ähnliches System; in allen Fällen wird der Luftstrom bei b in den Brenner eingeführt. Man reguliert nun den galvanischen Strom und den Luftstrom, so daß die Flamme des Brenners eine zweckmäßige Größe und Reinheit zeigt; wenn dann noch der Sauerstoffapparat nach der Flamme geregelt worden ist, so ist alles vorbereitet, um ohne fernere Regulierung eine Verbrennung unter denselben Bedingungen ausführen zu können.

Nun wägt man das Wasser im Kalorimeter, das man dann auf seinen Platz stellt, befestigt den Rührer und das Thermometer, stellt die Verbindung mit den Absorptionsapparaten her und setzt die elektromagnetische Maschine in Bewegung, um eine gleichmäßige Temperatur des Wassers zu erzielen. Hierauf schließt man die untere, für den Universalbrenner bestimmte Öffnung des Kalorimeters durch einen Kautschukstöpsel, öffnet die Hähne a und b des Aspirators, wodurch ein starker (20—30 cm Wasser) negativer Druck im ganzen System eintritt; wenn dann der Hahn a wieder geschlossen wird und der Druck am Manometer n sich nicht ändert, so sind alle Verbindungen luftdicht.

Ist der zu untersuchende Körper nicht gasförmig, so wird der galvanische Strom geschlossen, dann nach zwei Minuten der zur Verflüchtigung dienende Luftstrom zugeführt, wobei sich die Flamme in der vorher regulierten Größe entwickelt. Nun beginnt die kalorimetrische Messung mit der Ablesung der Temperatur der Luft und des Kalorimeters; letztere wird nach zwei und drei Minuten wiederholt, so daß drei Ablesungen der Kalorimetertemperatur am Ende der vierten Minute d. h. zu Beginn der Verbrennung gemacht worden sind. Das Anklopfen des Thermometers vor jeder Ablesung darf nicht vergessen werden, da sonst keine genauen Angaben erreicht werden. Man notiert den Inhalt der beiden Gasbehälter B und C, öffnet nach dem Ablauf der vierten Minute den Hahn a des Aspirators und steckt den Universalbrenner durch die untere Öffnung des Kalorimeters. Man beobachtet dann am Manometer n den Luftdruck im Kalorimeter und reguliert den Druck des Kalorimeters durch Heben oder Senken der Röhre d des Aspirators so, daß das Manometer einen negativen Druck von etwa 1 cm Wasser zeigt. Alles bleibt während der Dauer der Verbrennung im Kalorimeter unverändert. Sollte durch die regelmäßige Temperaturerhöhung des Kalorimeters oder durch eine geringe Abweichung im Widerstande der Absorptionsapparate eine geringe Druckänderung eintreten, so wird diese durch eine kleine Verstellung der Röhre d des Aspirators ausgeglichen. Die Temperaturzunahme des Kalorimeters ist der Zeit proportional.

Sobald die Temperatur des Kalorimeters die Höhe erreicht hat, wird die Verbrennung durch Schließen des Hahnes g am Behälter C unterbrochen, der Universalbrenner aus dem Kalorimeter entfernt und dieses mittels einer Glasröhre m mit den Absorptionsapparaten 9 und 10 verbunden; 9 enthält festes Kalihydrat und 10 40%ige Kalilauge. Der Aspirator zieht dann einen Strom kohlensäurefreier und trockner Luft durch das Kalorimeter und alle Absorptionsapparate.

Das von Thomsen angestrebte Ziel, die üblichen Methoden der Brennwertbestimmung organischer Substanzen im Sauerstoffstrome bei gewöhnlichem Druck derartig zu modifizieren, daß man zuverlässige Resultate erhalten kann, ist ihm insofern gelungen, als die Methode zur Bestimmung der Brennwärme von Gasen und leicht flüchtigen Substanzen als vorzüglich anerkannt werden muß, sowohl in bezug auf die Vollkommenheit der Apparatur, wie die Genauigkeit der erzielten Resultate. Besonders hervorragend ist die Kombination, den Strom des zu verbrennenden Gases und Sauerstoffs zu regulieren.

Ungünstig dagegen gestalten sich seine Untersuchungen bei Anwendung des von ihm konstruierten Universalbrenners. Durch den galvanischen Strom erhitzt, teilt der Brenner dem Kalorimeter eine gewisse Wärmemenge mit, die um so größer ist, je länger die Wirkung des Stromes und je stärker dieser ist. Beim Vergleich der von Thomsen bei Anwendung des Universalbrenners gefundenen Werte mit den von

anderen Autoren erhaltenen ersieht man, daß seine Werte stets um so größere Differenzen aufweisen, je höher der Siedepunkt der zu verbrennenden Substanz ist. Dagegen sind die nach der einen wie der anderen Methode erhaltenen Zahlen von Substanzen mit niedrigem Siedepunkte wie z. B. von den ersten Gliedern der einwertigen Alkoholreihe fast gleich. Ebenfalls nahe liegen die Thomsonschen Zahlen denjenigen anderer Autoren, wenn die Bestimmungen ohne Universalbrenner ausgeführt wurden.

2. Bestimmung der Brennwärme mit gebundenem Sauerstoff.

L. Thompson brachte zuerst eine Methode in Vorschlag, deren Prinzip darauf beruht, daß der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff durch Zerlegung des chlorsauren Kali gewonnen wird, indem die zu verbrennende Substanz mit chlorsaurem Kali, das beim Erhitzen seinen Sauerstoff abgibt und sich in Chlorkali verwandelt, gemischt wird. Dieser Methode bediente sich Frankland[1]) bei der Bestimmung der Verbrennungswärme der menschlichen Nahrungsmittel. Die von ihm erhaltenen Werte waren jedoch unsicher, da der Methode wesentliche Mängel anhafteten, wie 1. das Fehlen einer Kontrolle für die vollständige Verbrennung der angewandten Substanz; 2. eine zu hohe Wärmeproduktion, dadurch entstanden, daß bei jeder Verbrennung ein Teil des kupfernen Apparates mitverbrannt war; 3. die Unmöglichkeit, das bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis entstehende Chlorkalium vollständig in Lösung zu bringen, wodurch ein zu hoher Wärmegrad beobachtet werden muß, da die Wärmebindung des sich lösenden Chlorkaliums nicht zur vollen Wirkung gelangt. Diese Fehler hat später Stohmann beseitigt, indem er den Apparat und die Methode derart modifizierte, daß die Zuverlässigkeit der von ihm erhaltenen Resultate den anderweitig beobachteten gleichkommt. Die neueren Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß alle Zahlen durch einen Fehler in der Konstantenbestimmung um 1,77 % zu niedrig gefunden worden sind.

Das Kalorimeter.

Der von Stohmann[2]) modifizierte Apparat (Fig. 14) besteht aus einem polierten, außen versilberten Messingzylinder A, der bis zur Höhe des Wasserstandes sechsfach mit dickem Flanell umwunden ist. Das Flanell ist, um es vor Feuchtigkeit zu schützen, von einer Blechplatte umgeben, deren obere Öffnung durch breite Kautschukstreifen gedichtet ist. Der zur Aufnahme der Substanz dienende Platinzylinder D (Fig. 15) ist mit vier Öffnungen versehen, durch die nach beendeter Verbrennung das Kalorimeterwasser in den Zylinder tritt und das gebildete Chlorkali löst.

[1]) Frankland, Phil. Mag. (4) 32, 182.

[2]) Stohmann, Eine kalorimetrische Methode. Journ. pr. Chem. 19, 115 (1879).

Während der Verbrennung sind die Löcher mit kleinen Scheibchen aus gummiertem Seidenpapier verklebt, wodurch das Herausfallen der Substanz verhindert wird. Die durch die Verbrennung dieser Scheibchen entwickelte Wärmemenge wird von der Gesamtwärmemenge abgezogen. Um die Intensität der Verbrennung zu vermindern, wird die Substanz mit einem unverbrennlichen Körper vermengt, am zweckmäßigsten mit fein gepulvertem Bimsstein, dessen Menge (von 0,5 g an) durch Vorversuche bestimmt wird. Der Platinzylinder wird in die Glocke C aus Messingblech auf das Metallrohr G gestellt und von zwei Messingfedern HH (Fig. 14 u. 15) festgehalten. An die Glocke C ist das Rührwerk — die durchlöcherte Scheibe E — befestigt. Die Glocke C ist am unteren Rande mit 20 Öffnungen versehen, die zum Austreten der beim Verbrennen der Substanz gebildeten Gase dienen.

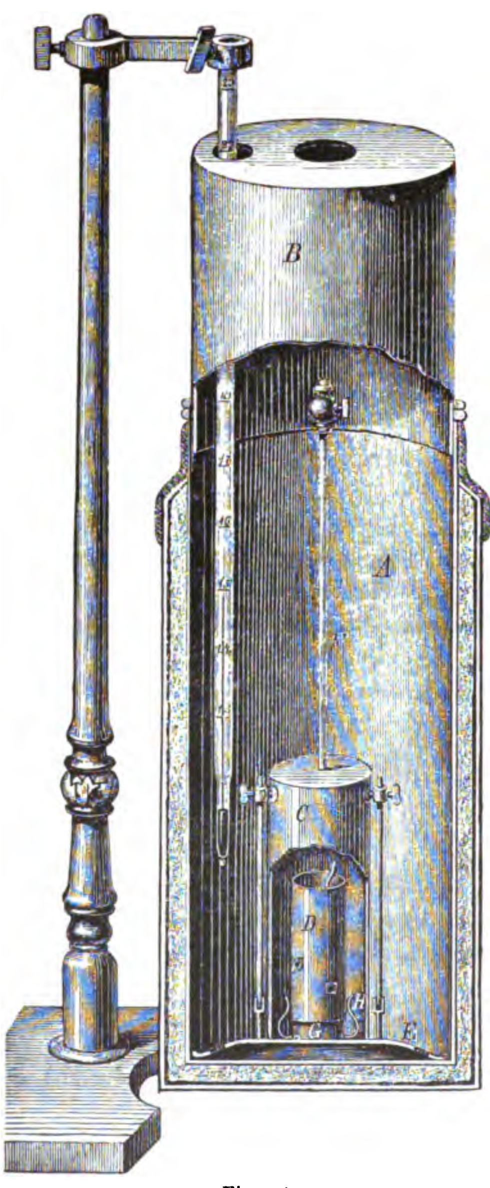


Fig. 14.
Stohmanns Kalorimeter.



Fig. 15.

Vorbereitung der Substanz.

Die bei 100° C oder im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknete Substanz wird mit chlorsaurem Kali und Braunstein innig vermischt. Die Mengenverhältnisse wählt man am besten so, daß die zu verbrennende Substanz etwa $^1/_3$—$^1/_2$ des im chlorsauren Kali enthaltenen Sauerstoffs verbraucht. Frankland sowie Stohmann wendeten bei ihren Versuchen 13,34 g chlorsaures Kali und 1,66 g Braunstein an; letzterer wurde scharf und anhaltend geglüht, um etwa vorhandene organische Substanz zu zerstören. Die Mischung wird in den Platinzylinder D gebracht, dessen Öffnungen vorher mit den Scheibchen von Seidenpapier verklebt sind, und die Zündschnur in diese etwa 5 mm tief eingesenkt. Die Zündschnur ist ein dicker baumwollener Faden von etwa 20 mm Länge, der vorher in einer gesättigten Lösung von chlorsaurem Kali getränkt und dann getrocknet wird.

Ausführung der Verbrennung.

Das Kalorimeter A wird mit 2000 g Wasser gefüllt. Die Anfangstemperatur des Wassers wählt man so, daß man nach der Rumfordschen Kompensationsmethode (s. S. 14) während des Versuches den Wärmeverlust des Kalorimeters fernhalten kann. Ist eine Erwärmung des Kalorimeters um 4° zu erwarten, so gibt man dem Wasser eine Temperatur, die 2° unter der Zimmertemperatur liegt. Der Einfluß der Lufttemperatur wird sich dann dahin ausgleichen, daß die während des Versuches von außen bewirkte Erwärmung eine gleiche Wärmemenge dem Apparate zuführt, wie von ihm in dem späteren Stadium des Versuchs durch Strahlung abgegeben wird. Das Umrühren des Wassers im Kalorimeter geschieht mittels der an der Glocke C befestigten Scheibe E.

Nachdem sich die Temperatur des Kalorimeters mit allen seinen Teilen mit der Temperatur des Wassers ausgeglichen hatte, liest man die Anfangstemperatur ab und rührt dann das Wasser 5 Minuten lang um durch langsam auf- und abwärtsgehende Bewegung der Rührvorrichtung. Hierauf hebt man die Rührvorrichtung, ohne Wasserverlust, aus dem Kalorimeter, nimmt die Glocke ab und befestigt den Platinzylinder auf dem Rohrstutzen G, entzündet die Schnur und läßt abbrennen, bis der Funken nur einige Millimeter von der Mischung entfernt ist, befestigt rasch die Glocke an dem gebogenen Blech und bringt die ganze Vorrichtung in das Kalorimeter. Nach wenigen Sekunden beginnt die Verbrennung, die Gase entweichen aus den unteren Öffnungen der Glocke, durchdringen das Wasser und treten an der Oberfläche heraus, wobei das Wasser oft hoch aufspritzt. Um einen Wasserverlust zu vermeiden, wird auf das Kalorimeter der Zylinder B gesetzt, von dessen Wänden das verspritzte Wasser in das Kalorimeter zurückfließt. Die Verbrennung dauert $^1/_2$—1 Minute. In dieser Zeit entweichen neben der gebildeten Kohlensäure dichte weiße Dämpfe von Chlorkali, das sich bei der Zersetzung des chlorsauren Kali bildet und

bei der hohen Temperatur der Verbrennung verflüchtigt. Die Menge der weißen Dämpfe ist um so größer, je höher die Temperatur bei der Verbrennung steigt. Hört die Gasentwicklung auf, so ist die Verbrennung zu Ende. Man öffnet dann auf ganz kurze Zeit den Hahn F der Glocke C, wobei das Kalorimeterwasser unter Zischen in den glühend heißen Platinzylinder dringt; die plötzlich sich bildenden Wasserdämpfe drängen die in der Glocke noch vorhandenen heißen Gase durch das Wasser hinaus und nachdem sie sich kondensiert haben, erfolgt ein neues Eindringen von Wasser in die Glocke. Nun öffnet man den Hahn F ganz, wobei die in der Glocke vorhandenen letzten Gasreste durch das enge Rohr entweichen; diesen Moment betrachtet man als eigentliches Ende der Verbrennung.

Jetzt setzt man das Rührwerk in Bewegung, wobei die Wassertemperatur bis zu einem Maximum steigt, um dann plötzlich wieder zu sinken, infolge der Auflösung des beim Verbrennen gebildeten Chlorkaliums im Kalorimeterwasser. Nach 5 Minuten liest man das Thermometer ab und notiert die Endtemperatur. In den meisten Fällen bleibt jetzt schon die Temperatur konstant, in einzelnen Fällen bleibt sie jedoch im beständigen Sinken und man ist dann über die Endtemperatur im Zweifel. Dies tritt hauptsächlich bei sehr hoher Verbrennungstemperatur ein, bei der ein Teil des chlorsauren Kali mit dem Bimsstein zu einer sehr festen Masse zusammenschmilzt, aus der das Chlorkalium nur sehr langsam gelöst wird. Eine vollständige Auflösung würde zu lange dauern und der Einfluß der äußeren Temperatur würde dann zu Fehlern führen. Es ist daher vorteilhafter, die Endtemperatur, ohne die vollständige Lösung des Chlorkaliums abzuwarten, nach 5 Minuten abzulesen und den dadurch verursachten Fehler durch eine Korrektur zu eliminieren. Zu diesem Zweck nimmt man beim Ablesen der Endtemperatur aus dem Kalorimeter 50 cm^3 Flüssigkeit und bestimmt deren Gehalt an Chlorkalium; nach einigen Stunden ermittelt man in einer zweiten Probe wieder den Chlorkaligehalt und die Differenz zwischen beiden Bestimmungen ergibt die Menge des bei der Ermittlung der Endtemperatur noch ungelöst vorhandenen Chlorkaliums. Da seine Lösungswärme bekannt ist, so ist es leicht, die Wärmemenge zu berechnen, um die die Endtemperatur verringert werden muß.

Berechnung der Resultate.

Bei der Berechnung der Resultate hält es Stohmann für zweckmäßig, den ganzen Vorgang der Verbrennung in zwei Abschnitte zu zerlegen: a) Hauptprozeß und b) Nebenprozeß.

A. Hauptprozeß.

a) Das chlorsaure Kali zerfällt bei der Verbrennung in Chlorkali und Sauerstoff, wobei ein Teil der Kraft, der die Atome des Kaliums,

des Chlors und des Sauerstoffs im chlorsauren Kali verband, in Wärme umgesetzt wird, die man mit + bezeichnet.

b) Ein Teil des Sauerstoffs verbindet sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der Substanz zu Kohlensäure und Wasser unter Entwicklung von Wärme, die ebenfalls mit + bezeichnet wird.

c) Das Chlorkalium löst sich in Wasser, wobei Wärme absorbiert wird, die mit — bezeichnet wird.

B. Nebenprozeß.

a) Die Gase müssen beim Entweichen durch die Wassersäule des Kalorimeters einen Druck überwinden, wozu eine gewisse Kraftmenge erforderlich ist, folglich also Wärme absorbiert wird. Also negativ.

b) Ein Teil der gebildeten Kohlensäure wird vom Wasser unter Freiwerden von Wärme gelöst, — positiv.

c) Die Verbrennungsgase entweichen aus den Kalorimeterwasser mit Wasserdampf gesättigt, Wärme negativ.

d) Der Rest der Zündschnur und die Papierscheibchen, mit denen die Öffnungen des Verbrennungszylinders verklebt wurden, nehmen an der Verbrennung teil unter Entwicklung von Wärme, also positiv.

e) Ein Teil des Chlorkaliums wird vom Kalorimeterwasser in Form von Dampf abgeschieden; die Korrektur wird positiv angenommen, weil die negative Ac dadurch verringert wird.

f) Ein Teil des Chlorkaliums bleibt bei der Bestimmung der Endtemperatur ungelöst; die Korrektur wird positiv angenommen, aus demselben Grunde wie bei Be.

Es stehen sich daher gegenüber:

+	—
Aa	Ac
Ab	Ba
Bb	Bc
Bd	
Be	
Bf	

Die Differenz dieser positiven und negativen Werte äußert sich in der Temperaturzunahme des Kalorimeterwassers und in der Erwärmung des Apparates.

Die Größe der Wärmeaufnahme des Apparates wird durch die Größe der Masse seiner einzelnen Teile und deren spezifischen Wärme bedingt. Man bestimmt sie, indem man den Apparat eine bestimmte Temperatur annehmen läßt, gießt die gleiche Menge Wasser ein wie beim Verbrennungsversuch, wobei das Wasser eine höhere oder niedrigere Temperatur als der Apparat haben muß, und läßt stehen, bis sich die Temperatur des Wassers und des Apparates ausgeglichen hat. War z. B. die Temperatur des Apparates 15,99° (τ_0), die des Wassers im Kalorimeter (2000 g) 23,28° (τ_a) und wurde die Temperatur bei 22,80°

(τ_2) stabil, so war die Temperatur des Wassers um 0,48° erniedrigt und die des Apparates um 6,81° erhöht. Eine Temperaturabnahme von 2000 g Wasser um 0,48° entspricht 2000 × 0,48 = 960 Kal., oder es waren 960 Kal. erforderlich, um den Apparat um 6,81°, oder $\frac{960}{6,81} = 141$ Kal. erforderlich, um den Apparat um 1° zu erwärmen. Nun erwärmt eine Kalorie 1 g Wasser um 1 Grad, so ist der Wärmewert des Apparates mit dem von 141 g Wasser gleichwertig. Diese Zahl ist der Wasserwert des Apparates.

Die Wärmemenge, die bei den Verbrennungen auftritt, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt

$$S = (G + W) \cdot (t_2 - t_1),$$

worin G das Gewicht des Kalorimeterwassers, W Wasserwert des Kalorimeters, t_2 die End-, t_1 die Anfangstemperatur bedeutet.

Um die Wärmemenge zu erhalten, die sich bei der Verbrennung der Substanz entwickelt hat, muß man von S alle die Wärmemengen abziehen, die sich bei den mit + bezeichneten Prozessen entwickeln (mit Ausnahme von Ab, der gesuchten Größe), während man die mit — bezeichneten Wärmemengen hinzuaddiert.

Stohmann ermittelte die Werte in folgender Weise.

Aa. Die Wärme, die bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis in KCl und Sauerstoff ist nach Thomsen[1]) = 79,2 Kal pro Gramm, für 13,34 g folglich Aa = + 1057 Kal. Da Stohmann nur die Versuche berücksichtigte, bei denen nicht weniger als 99% des angewandten $KClO_3$ zerlegt wurden, so konnte hier ein Fehler von nur 10 Kal eintreten.

Ac. Die Wärme, die beim Lösen des Chlorkaliums absorbiert wird, beträgt 59,3 Kal pro 1 g KCl[2]). Da die angewandte Menge $KClO_3$ bei der Zersetzung 8,12 g KCl liefert, so beträgt die Wärmetönung — 482 Kal.

Ba. Dieser Wert wird von Stohmann vernachlässigt, da beim Umrechnen der Wassersäule auf Quecksilber, sich noch nicht eine Höhe von 2 mm ergibt.

Bb. Die Menge der Kohlensäure, die vom Wasser des Kalorimeters zurückgehalten wird, ist eine verschiedene. Stohmann fand bei einem Versuche, daß 2000 g Kalorimeterwasser 0,151 g Kohlensäure enthielten; nach Thomsen beträgt die Lösungswärme der Kohlensäure 134 Kal pro Gramm; daraus berechnet Stohmann eine Wärmeproduktion von + 20 Kal.

Bc. Der Wärmewert des von den Gasen entführten Wasserdampfes ist keine konstante Größe, er ist abhängig von der Menge der gebildeten Gase und von dem Sättigungszustand derselben. Stohmann nimmt an, daß bei jeder Verbrennung durchschnittlich ein Gasvolumen von 3500 cm^3

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem., Die Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods. **11**, 138.

[2]) v. Rechenberg, Über die Wärmetönung beim Lösen von Chlorkalium in Wasser. Journ. f. prakt. Chem. **19**, 133 (1879).

verbleibe, das sich beim Durchtritt durch das Kalorimeterwasser mit Feuchtigkeit sättigt. Bei einer Temperatur von 20° nimmt 1 L Luft 17,159 mg Wasserdampf auf, also 3,5 L der entweichenden Gase 0,060 g Wasserdampf. Da die Dampfwärme des Wasserdampfes bei 20° = 592 Kal, so entspricht die Bildung resp. die nicht erfolgende Kondensation von 0,06 g Wasserdampf einem Wärmeverlust von — 36 Kal.

Bd. Die Verbrennungswärme von 1 g Zellulose = 4276 Kal, von 0,015 g (Substanz der Papierscheibchen uud des Restes der Zündschnur) = + 64 Kal.

Be. Bei den Verbrennungen verdampft eine gewisse Menge Chlorkalium; die Chlorkaliumdämpfe geben beim Durchgehen durch das Kalorimeterwasser einen Teil ihrer Wärme ab, wobei das Chlorkalium in den festen Zustand zurückkehrt und von den Gasen mitgerissen sich als weißer Anflug auf alle das Kalorimeter umgebende Gegenstände ablagert. Bei der Verbrennung von Substanzen mit geringem Wärmewert ist die Menge des gebildeten Anfluges gering und kann vernachlässigt werden; dagegen bestimmt man die Menge des Verlustes, wenn es sich um Substanzen von hohem Brennwert z. B. Kohlenwasserstoffe handelt. Die Bestimmung geschieht in folgender Weise:

Nachdem sich das Chlorkalium vollständig gelöst hat, verdampft man 500 cm^3 von dem Kalorimeterwasser zur Trockne und wägt den Rückstand, der aus Chlorkalium und etwa unzersetzt gebliebenem chlorsaurem Kali besteht. Durch Titrieren mit Silberlösung bestimmt man im Rückstande die Menge des Chlors, die in Form von Chlorkalium vorhanden ist, wobei die Differenz zwischen dem Trockenrückstand und dem gefundenen Chlorkalium die Menge des unzersetzt gebliebenen chlorsauren Kalis ergibt. Dieses wird auf Chlorkalium umgerechnet, dazu die durch Titration gefundene Menge Chlorkalium hinzuaddiert und die Summe beider, auf die ganze Menge der Kalorimeterflüssigkeit umgerechnet, von 8,12 g, oder der Menge des dem angewandten $KClO_3$ äquivalenten Chlorkalium abgezogen, gibt die Menge des Chlorkaliumdunstes, dessen Wärmewert als Korrektion in Rechnung gesetzt wird.

Nun ergibt sich aus folgender Zusammenstellung

Positiv.

Zersetzungswärme des chlorsauren Kaliums . .	1057 Kal
Lösungswärme der Kohlensäure	20 „
Verbrennungswärme der Zündschnur usw. . . .	64 „
	1141 Kal

Negativ

Wärmetönung des Chlorkaliums	482 Kal
Wärmewert des Wasserdampfes	36 „
	518 Kal

die Differenz 1141 — 518 = + 623 Kal, die von dem Werte S abzuziehen ist, um den Wärmewert der verbrannten Substanz zu erhalten.

Da die Ermittelung der Zersetzungswärme des chlorsauren Kaliums auf einer nicht absolut sicheren Grundlage beruht — Thomsen fand in einem Versuche 9547 Kal, in einem anderen 9880 Kal — bedient sich Stohmann auch einer anderen Methode, um die Gesamtkorrektion zu finden. Führt man in einer Substanz zwei Verbrennungen aus unter Anwendung verschiedener Mengen Substanz, so wird die in beiden Fällen erhaltene Wärmemenge um so viel differieren, als der Differenz der verbrannten Substanz entspricht. Gesetzt den Fall, daß M g Substanz W Kal geben; in einem anderen Falle liefern M + n Gramm von derselben Substanz W + x Kal, so entspricht der Wert x Kal dem Brennwert V von n Gramm Substanz $\frac{x}{n}$; oder für M Gramm Substanz $\frac{Mx}{n}$. Wird nun dieser Wert von der erhaltenen Wärmemenge S subtrahiert, so findet man die Summe aller positiven und negativen Vorgänge, die den Verbrennungsprozeß begleiten. Zur Bestimmung der Korrektur führte Stohmann eine Reihe von Verbrennungen mit verschiedenen Substanzen aus und fand Zahlen, die den positiven Wärmewert der sämtlichen bei der Verbrennung sich vollziehenden Prozesse umfassen, nachdem der Wärmewert der verbrannten organischen Substanz eliminiert worden ist:

1. für Zucker	588 Kal
	600 „
2. für Weinsäure	613 „
	565 „
3. für Naphthalin	646 „

Die Differenz von 81 Kal zwischen dem höchsten 646 und dem niedrigsten 565 erklärt Stohmann durch die Schwierigkeit der Ausführung solcher Versuche. So entspricht z. B. ein Beobachtungsfehler von 0,01° beim Ablesen des Thermometers einer Differenz von 20 Kal und beim Schlußresultat kann die Differenz 80—100 Kal betragen. Trotzdem hält Stohmann diese Methode für richtig: wie verschieden auch die Verbrennungswärme der Substanz sein mag, stets bei Anwendung von 13,34 g $KClO_3$ eine Wärmemenge entwickelt wird, die sich ausdrücken läßt durch V + v, worin V den Wärmewert der Substanz und v die thermische Konstante aller Ergänzungsprozesse bezeichnet, deren Größe dem Mittelwert der oben ausgeführten Zahlen = 602 Kal gleich ist. Die Verbrennungswärme der untersuchten Substanz ist also: $V = S - 602$.

Der Wert 602 stimmt mit dem durch Rechnung gefundenen 623 gut überein.

3. Die Verbrennung im Sauerstoffstrome bei einem Druck von 25 und mehr Atmosphären, auch Verpuffungsmethode genannt

Diese Art der Bestimmung der Verbrennungswärme ist zuerst von Andrews angewendet worden, um manche Übelstände der früheren Methoden zu beseitigen. Sie besteht darin, daß man den zu verbren-

nenden Stolf (Gase oder leicht flüchtige Stoffe) mit einem Überschuß von Sauerstoff in ein widerstandsfähiges Gefäß bringt und daselbst entzündet. Die Verbrennung geht dann plötzlich vonstatten und wird in kürzester Zeit beendet.

Das etwa 380 cm^3 fassende Kupfergefäß (Fig. 16) wird durch eine Schraube verschlossen, deren Kopf eine konische, nach außen verengte Öffnung hat, um einen sehr dicht schließenden Kork aufzunehmen, durch den ein Silberdraht aa geht; ein anderer b ist seitwärts an die Schraube gelötet; beide Drähte sind durch einen feinen Platindraht verbunden. Das Kupfergefäß wird geschlossen, wodurch der Silberdraht in Kontakt gesetzt wird mit einem schmalen Kupferstreifen cc (Fig. 17), der den oberen Rand des Gefäßes umgibt, zugleich aber von demselben isoliert ist. Das so vorbereitete Gefäß wird in ein anderes mit Wasser von geeigneter Temperatur gefülltes gebracht; dieses wird wiederum in einem Zylinder aufgehängt, der an beiden Enden mit Deckeln versehen ist, das Ganze wird dann in ein zylindrisches Gefäß gebracht, das sich um seine kürzere Achse in schnelle Drehung versetzen läßt (Fig. 18).



Fig. 16.

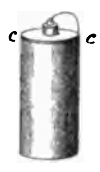


Fig. 17.

Nun läßt man den Apparat einige Zeit rotieren, um die Temperatur in allen seinen Teilen auszugleichen, führt dann das Thermometer durch die in den Deckeln befindlichen Öffnungen und liest die Temperatur ab. Nachdem man das Thermometer entfernt hat, bringt man den Apparat mit einem der Pole einer Batterie in Kontakt, während man den anderen Pol durch das Wasser leitet, bis es entweder den zentralen Silberdraht oder den Kupferstreifen cc berührt; der dabei erglühende Platindraht bringt das Gasgemenge zur Verpuffung. Man schließt rasch die Mündung des Kalorimeters mit einem Kork, drückt den Deckel des

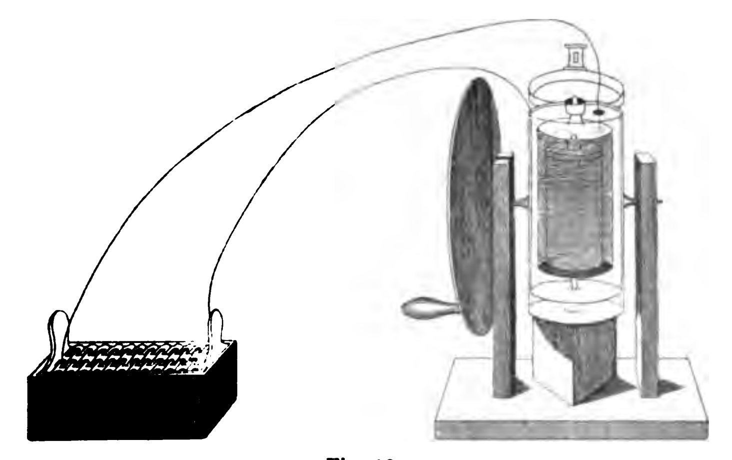


Fig. 18.
Andrews Verpuffungsapparat.

äußeren Gefäßes nieder und versetzt das Ganze auf 35 Sekunden in Rotation, um die sich entwickelnde Wärme auf den ganzen Apparat gleichmäßig zu verteilen. Die rasche Verteilung der Wärme wird durch die Anwesenheit einer geringen Menge Wasser im inneren Gefäß erleichtert. Nun führt man wieder das Thermometer in das Gefäß ein und beobachtet die Temperaturzunahme. Hierauf läßt man den Apparat wieder 35 Sekunden rotieren und beobachtet den Wärmeverlust infolge der Abkühlung.

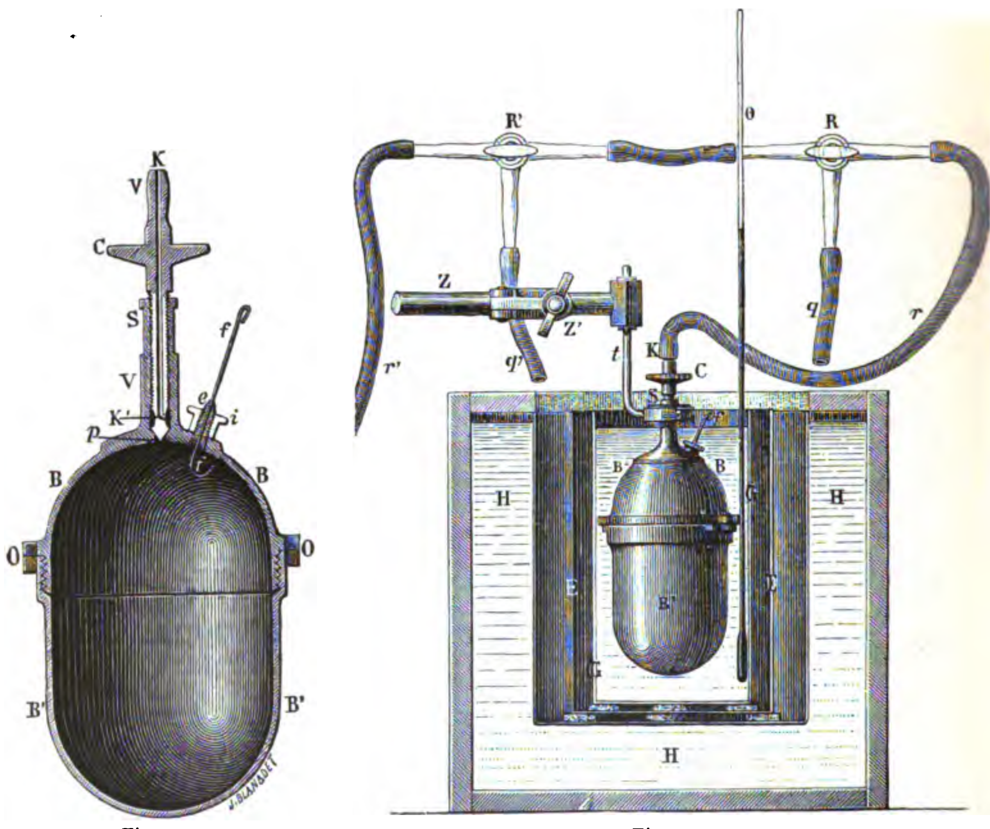


Fig. 19.
Die Berthelotsche Bombe in ihrer ursprünglichen Form.

Fig. 20.
Die Bombe im Kalorimeter mit ihren Dreiwegehähnen.

Dieses Verfahren ist von Berthelot[1]) weiter entwickelt worden. Der von ihm konstruierte Apparat besteht aus einem Rezipienten B'B' (Fig. 19) und einem Deckel BB, beide fest zusammengeschraubt bei OO. Alles ist aus Stahlblech von 2,5 mm Dicke, im Inneren galvanoplastisch mit einer sehr dicken Goldschicht bedeckt, die ungefähr 22 g wiegt und allen

---

[1]) Berthelot. Methode pour mesurer la chaleur de combustion des gas par détonation. Ann. chim. et phys. V **23,** 160 (1881).

Detonationen widerstanden hat. Der Deckel trägt seitlich eine Adjustierung von Elfenbein i, durch die ein Platindraht ff geht, zum Durchschlagen des elektrischen Funkens bestimmt. Der Apparat wird mittels einer Quecksilberluftpumpe gefüllt und entleert; das letztere geschieht unter Einschaltung von Chlorkalzium- und Kaliröhren, um die Verbrennungsprodukte, Wasser und Kohlensäure zu sammeln und zu wägen. Hierzu

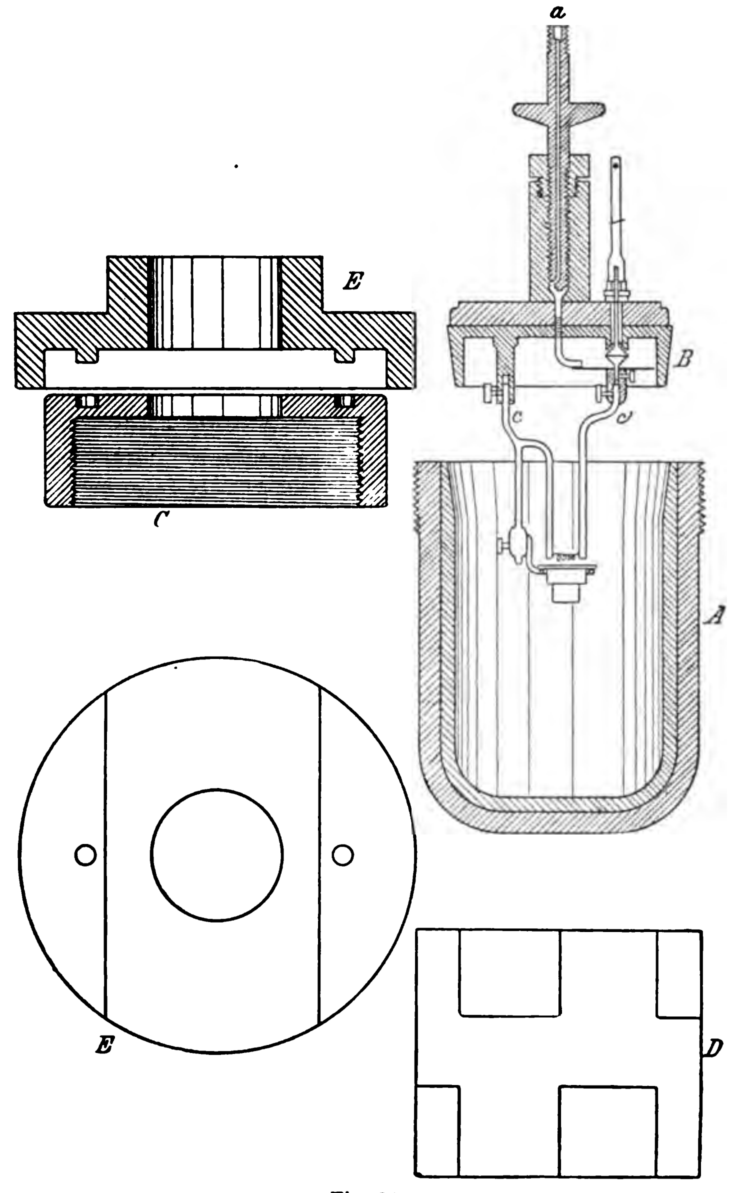


Fig. 21.
Die kalorimetrische Bombe von Berthelot.

dient die Öffnung p, die durch eine mit einem Knopfe C und einem Kanale KK versehene Schraube VV beliebig verschlossen werden kann. Fig. 20 zeigt die Bombe im Kalorimeter mit ihren Trägern und gläsernen Dreiweghähnen zur Ein- und Ausführung der Gase bestimmt. Die Bombe ist auf verhältnismäßig geringe Gasmengen beschränkt; die Temperaturänderungen des Kalorimeters sind dementsprechend gering und steigen höchstens auf 1,5° bis 2°.

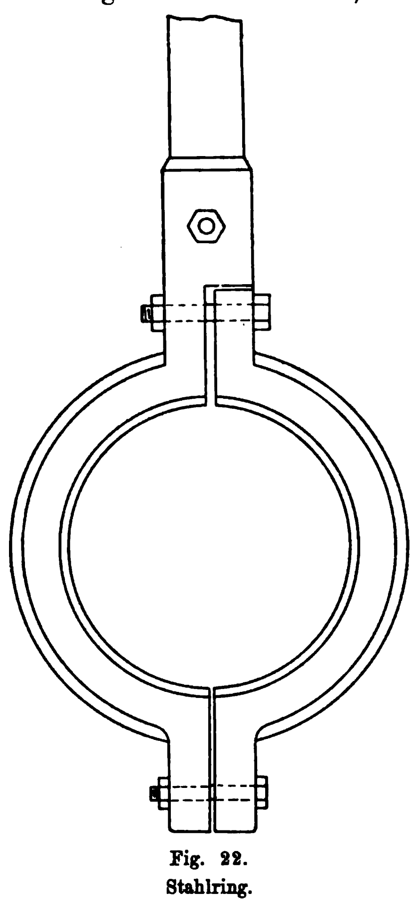


Fig. 22.
Stahlring.

Berthelot modifizierte später die Bombe in der Weise, daß man Bestimmungen der Verbrennungswärme von Substanzen, sowohl gasförmigen wie flüssigen und festen, ausführen kann. Die Verbrennung der Substanz geschieht in überschüssigem Sauerstoff unter einem Druck von 25 und mehr Atmosphären fast momentan. Die Ergebnisse sind insofern verschieden von den nach der älteren Methode gewonnenen, als der äußere Druck keinen Einfluß auf die Verbrennungswärme hat.

Die kalorimetrische Bombe.

Der von Berthelot zur Bestimmung der Verbrennungswärme konstruierte Apparat, die sog. kalorimetrische Bombe (Fig. 21 u. 23), besteht aus dem Tiegel A, dem Deckel B, der Überwurfschraube C und dem Fuß D. Der große, aus einem Gußstahlblock gedrehte, mit einem starken Platinfutter ausgekleidete Tiegel A ruht auf einem ringförmigen, aus vernickeltem Messingblech gefertigten Träger. Der Deckel B ist in seinem unteren und inneren Teile ganz aus Platin gefertigt, seine obere Platte und äußere Ansatzstücke dagegen bestehen aus Stahl. Der konische Rand des Deckels ist auf das sorgfältigste in die schwach konische Erweiterung des Tiegels eingeschliffen. Die Überwurfschraube C dient dazu, den Deckel fest auf den Tigel aufzudrücken; um diese Schraube fester anziehen zu können, wird eine Stahlklaue E aufgesetzt und, nachdem die mit der Substanz beschickte Bombe in einen mit weichem Blei gefütterten Stahlring (Fig. 22) eingespannt ist, mittels eines Schlüssels kräftig angezogen. In dem auf dem Deckel angebrachten Stahlzylinder

befindet sich die Schraube a (Fig. 23), die das Abschlußventil der Bombe bildet und zugleich zur Zuführung des Sauerstoffs sowie zum Auslassen der rückständigen Gase dient. Die Schraube ist an ihrem Ende konisch

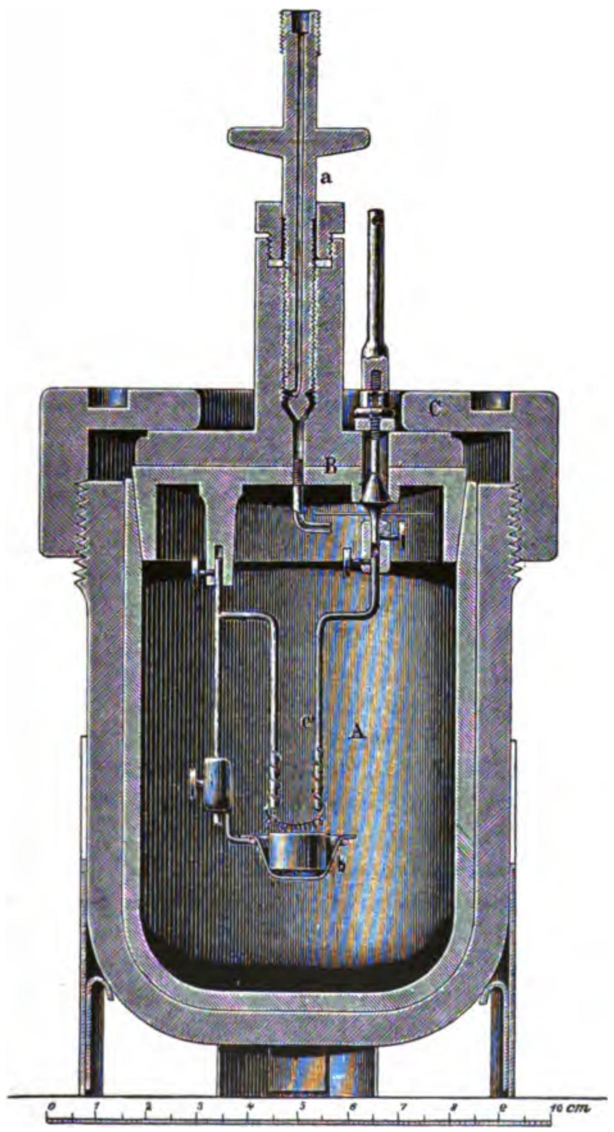


Fig. 23.
Die Berthelotsche Bombe geschlossen.

abgedreht und setzt sich in eine genau entsprechende konische Erweiterung eines durch den Deckel gebohrten Kanals. Ist die Bombe unter hohem Druck mit Gasen gefüllt (wie gewöhnlich nach der Verbrennung) und ist die Schraube a bis zum tiefsten Punkt herabgedreht, so verschließt

der Konus am unteren Ende die Bombe hermetisch. Um die Bombe zu öffnen, wird die Schraube um etwa eine halbe Drehung aufwärts geschraubt, wobei die Gase ihren Weg durch die dicht darüber befindliche Rinne nehmen, dann in die Röhre der Schraube treten und ins Freie entweichen. Den umgekehrten Weg nimmt der Sauerstoff beim Füllen der Bombe. Sobald das Manometer 25 Atmosphären Druck anzeigt, wird die Bombe durch Zudrehen der Schraube a geschlossen. An der Innenseite des Deckels ist ein dicker Platindraht, der das Platinschälchen b zur Aufnahme der zu verbrennenden Substanz trägt, ferner die Poldrähte festgeschraubt. Der Poldraht c ist an denselben Draht, der das Platinschälchen trägt, gelötet und steht auf solche Weise in leitender Verbindung mit der ganzen Bombe; der zweite Pohldraht c[1] ist von dem übrigen Teile der Bombe durch Emaille oder Kautschuck isoliert. Die Zündung erfolgt durch das Verbrennen eines um die Poldrähte gewickelten Eisendrahtes, der die Substanz nur berührt.

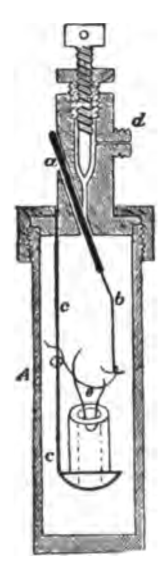


Fig. 24. Die Hempelsche Bombe.

Da die Berthelotsche Bombe etwa 1300 g Platin enthält und der Preis infolgedessen zu hoch ist, haben Hempel und Mahler gleichzeitig die Berthelotsche Konstruktion etwas modifiziert, indem sie das Platinfutter durch eine weiße Emailleschicht ersetzten, die weder von den bei der Verbrennung gebildeten Säuren, noch von hohen Temperaturen angegriffen wird. Diese Emailleschicht verhindert nicht die rasche Abgabe der beim Verbrennen sich entwickelnden Wärme an das Wasser des Kalorimeters, da sie sehr dünn ist und ihr ganzes Gewicht nicht mehr als 20 g beträgt.

Die von Hempel[1]) zur Ausführung der Elementaranalyse konstruierte Bombe Fig. 24 ist aus einem Stück ganz weichen Flußeisens gefertigt, das im Inneren angebohrt und mit einer Emailleschicht bedeckt ist; die Wandstärke beträgt 2 mm. Die Bombe ist so gebaut, daß sie einen Druck bis 200 kg pro Quadratzentimeter zu ertragen vermag; sie faßt etwa 33 ccm, so daß sie bei 25 kg Druck pro Quadratzentimeter etwa 800 ccm Sauerstoff fassen kann. Der Deckel, der das Ventil enthält, wird mit einer Übermutter aufgeschraubt. Um die elektrische Zündung zu ermöglichen, ist durch das konische Loch a ein konischer Eisenstift mittels eines Gummischlauches eingedichtet; in dem Eisenstift ein starker Platindraht befestigt. Der in den Deckel eingeschraubte Platinlöffel c dient zur Aufnahme der Substanz; in diesem Löffel steht ein oben und unten offener kleiner Hohlzylinder aus feuerfestem Ton, der durch einen kleinen Ring aus Platindraht vor dem Um-

[1]) Hempel, Die Elementaranalyse unter Druck in der Autoklave. Chem. Ber. 30, 202 (1897).

fallen geschützt wird. Die Dichtung des Ventils geschieht mit Vulkanfiber (auch flexible Celluvere genannt), die des Deckels mit einem Bleiring.

Da die Bombe nur auf etwa zwei- bis vierfache Sicherheit hergestellt ist gegenüber den Drucken, die sich im Augenblick der Verbrennung entwickeln, so wird sie vor der Zündung in einen starken Eisenzylinder gestellt, der selbst im Falle eines Bruches die unbedingte Sicherheit bietet, daß niemand beschädigt werden kann. Dieser Zylinder dient gleichzeitig zum Festhalten der Bombe beim Zuschrauben dadurch, daß er mit drei Löchern versehen ist, in die passende Vorsprünge am Boden der Bombe eingreifen.

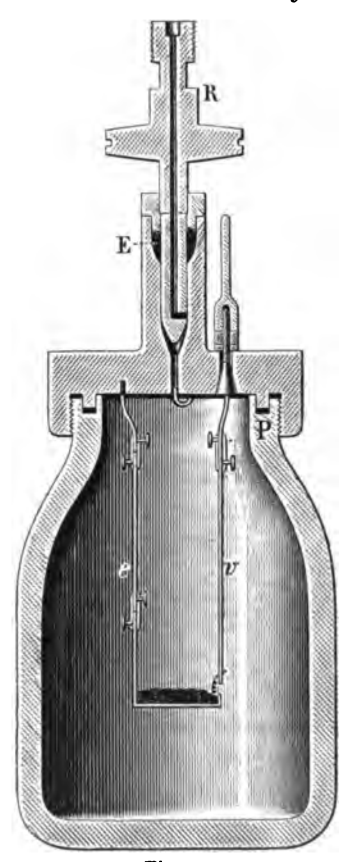


Fig. 25.
Die Mahlersche Bombe.

Die Mahlersche Bombe (Fig. 25) faßt 654 cm³, ihre Wände sind 8 mm dick; alle äußeren Teile des Apparates sind vernickelt. Die Bombe wird durch einen Stahldeckel verschlossen, der innen ebenfalls mit Emaille überzogen ist, wobei die Dichtung mittels eines Bleiringes erfolgt, der in die am oberen Rande des Tiegels ausgeschnittene Rinne eingelassen ist. Die übrigen Teile gleichen denen der Berthelotschen Bombe.

Die mit der Mahlerschen Bombe erhaltenen Resultate stehen nach Luginin denen mit der Berthelotschen ermittelten etwas nach. Luginin sieht die Ursache darin, daß bei der Mahlerschen Bombe die aus dem Wasser des Kalorimeters herausragenden Teile eine relativ größere Masse darstellen, als in der Berthelotschen Bombe. Da nun die Temperatur dieser Teile nicht genau bekannt ist, so bedingt dieser Konstruktionsmangel einige Ungenauigkeit bei den Versuchen. Stohmann überzeugte sich in einer Reihe von Versuchen, daß die Mahlersche Bombe ebenso genaue Messungen gestattet wie die Berthelotsche und daß sie dieselbe bei den exaktesten wissenschaftlichen Untersuchungen ersetzen kann.

K. Kroeker[1]) modifiziert die Berthelotsche Bombe in der Weise, (Fig. 26) daß er sie mit zwei Ventilen versieht, von denen das eine mit einem Platinrohr in Verbindung steht, das bis auf den Boden der Bombe geht.

[1]) K. Kroeker, Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme der Brennstoffe. Zeitschr. f. Zucker 1896.

Die Bombe besteht aus einem vernickelten Stahlzylinder von etwa 300 ccm^3 Inhalt mit fest verschließbarem Deckel, dessen innere Fläche mit Platinblech bekleidet ist. Der Deckel trägt in der Mitte eine Verstärkungsleiste, durch die die Gas- Zu- und Ableitungskanäle gelegt sind. Der Kanal 1 und das Platinrohr 2 dienen zur Einleitung des Sauerstoffes, der Kanal 3 zur Austreibung der Verbrennungsgase; beide

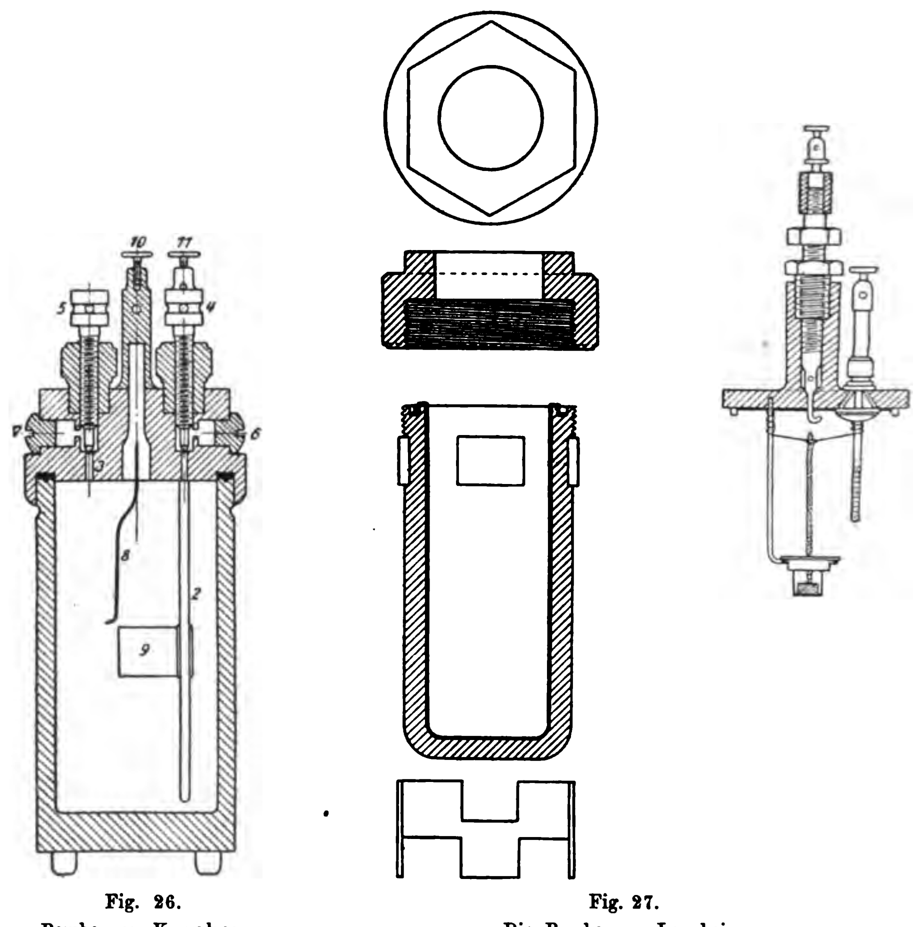


Fig. 26.
Bombe von Kroeker.

Fig. 27.
Die Bombe von Langbein.

Kanäle sind durch die Ventilschrauben 4 und 5 verschließbar. Die seitlichen Leitungskanäle im Deckel sind durch die Schrauben 6 und 7 verschließbar. Durch die Mitte des Deckels führt der isolierte Platin-Poldraht 8. Dieser wie auch das Platinrohr sind mit je einem kurzen Platinansatz versehen, um den der Zünddraht geschlungen wird. 9 ist der zur Aufnahme der Substanz dienende Platintiegel. Mittels der Schrauben 10 und 11 wird der elektrische Leitungsdraht festgeklemmt.

Diese Veränderungen der Konstruktion der Berthelotschen Bombe unternahm Kroeker[1]) zu dem Zweck, um die bei der Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterial gebildete Gesamtwassermenge ermitteln zu können und daraus die Verdampfungswärme des Wassers zu berechnen, die dann von der erzeugten Gesamtwärme abgezogen wird, um auf solche Weise den wahren nutzbaren Wärmeeffekt des Brennmaterials zu erhalten. Denn der bei der Verbrennung resultierende Wasserdampf kondensiert sich bei der in der Bombe herrschenden Temperatur von etwa 18—20 °C und die Kondensationswärme des Wasserdampfes wird dann mitgemessen, während in der Technik die Heizgase mit erhöhter Temperatur abziehen und Wasserdampf enthalten; sie entziehen mithin der vorhandenen Wärmemenge ein bestimmtes Quantum.

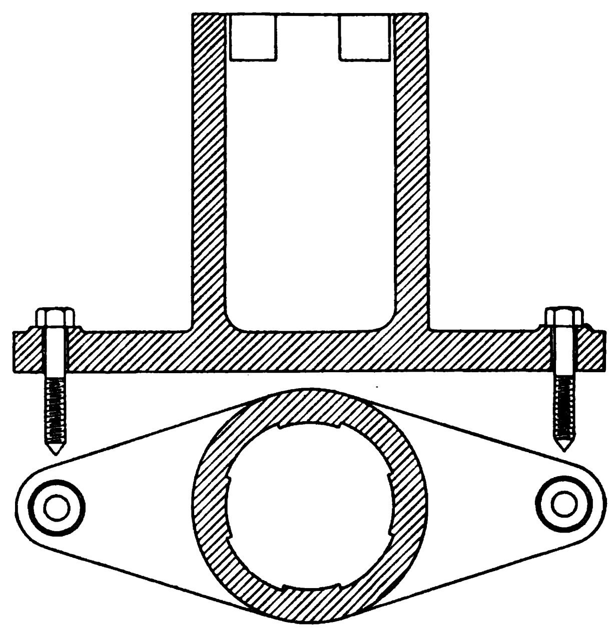


Fig. 28.

Die Anbringung zweier Ventile hält Hempel[2]) für eine entschiedene Verschlechterung des Apparates, da auch die sogfältigst gearbeiteten Ventile mit der Zeit undicht werden.

Die emaillierten Bomben haben aber den Nachteil, daß die Emaille mit der Zeit abspringt. So werden bei lebhaften Verbrennungen brennende Stücke der Substanz an die Wandungen geschleudert, sie schmelzen ein und reißen die Emaille ab. Um diesem Nachteil aus dem Wege zu

[1]) Kroeker. Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme der Brennstoffe. Zeitschr. f. Zucker. 1896.

[2]) Hempel. Über die Bestimmung der Verbrennungswärme der Heizmaterialien. Zeitschr. f. angw. Chem. 1896, 350.

gehen, konstruierte Langbein[1]) eine Bombe mit Platinblecheinlage (Fig. 27). Sie besteht, wie die Berthelotsche Bombe, aus Tiegel, Deckel, Überwurfschraube und Fuß. Die Dichtung des Deckels wird durch einen Bleiring erreicht, der in den Rand des Tiegels eingelassen ist. Da beim Einspannen der Bombe in einen Schraubenstock (zum Zweck des Verschließens) ein Deformieren und damit ein Abheben des Platinblechs stattfinden kann, ist die Bombe unter dem Gewinde mit einem Radkranz versehen; die Form, in die die Bombe gesetzt wird, hat oben korrespondierende Einschnitte, so daß die Bombe unverrückbar fest sitzt (Fig. 28). Die Zündung geschieht durch eine Zündschnur, da bei Anwendung von Eisendraht die abspringenden glühenden Eisenkugeln das Platinblech bald durchlöchern würden. Die Zündschnur wird an einem Platindraht von 0,1 mm Stärke aufgehängt, der zwischen beiden Poldrähte gespannt ist. Der elektrische Strom bringt den Draht zum Glühen, die Zündschnur brennnt an, schmilzt den Draht durch und fällt auf die Substanz.

Für die Feststellung, welche Größe eine Kalorimeterbombe haben muß, welche Wandstärken erforderlich sind und welche Widerstandsfähigkeit die anderen Teile besitzen müssen, sind Messungen der während der Verbrennungen entstehenden Drucke von Wichtigkeit. Die jetzt gewählten Proportionen der Bombe sind empirische und zweifellos mit einem sehr großen Sicherheitsfaktor behaftet. Nach Snell kann eine Berthelot-Atwatersche Bombe Drucken von 4500 Pfund pro Quadratzoll widerstehen, ohne eine merkbare Ausdehnung zu erleiden. Bei einem solchen Drucke war es unmöglich den Druck der Bombe durch Blei dicht zu erhalten. Aus dem Kubikinhalt der Bombe, dem Gasdruck nach der Füllung mit Sauerstoff und dem Gesamtbetrag der bei einer Verbrennung entwickelten Wärme kann der im Inneren der Bombe während der Verbrennung entwickelte Druck annähernd berechnet werden. Die Drucke, die theoretisch unter den üblichen Bedingungen auftreten können, sind weit geringer, als die Drucke, denen nach den erwähnten Versuchen eine Berthelot-Atwatersche Bombe leicht zu widerstehen vermag.

Um festzustellen, ob die Masse des für die Bombe verwendeten Metalls nicht verringert werden könne, haben F. Benedict und F. Flechter[2]) genaue Messungen der während der Verbrennung typischer Materialien in der Bombe auftretenden Drucke ausgeführt. Die Versuche wurden so angestellt, daß die Verbrennungen zwar schnell, aber nicht explosionsartig verliefen, so daß die Verbrennungsgeschwindigkeit mit einem gewissen Grade von Genauigkeit bestimmt werden konnte. Die Versuche gaben folgende Resultate:

---

[1]) Langbein. Chemische und kalorim. Untersuchung von Brennstoffen. Zeitschr. f. angw. Chem. **1900**, 122f.

[2]) F. Benedict und F. Flechter. Über die Verbrennungsgeschwindigkeit und den in einer Kalorimeterbombe entwickelten Druck. Journ. Amer. Soc. Chem. **29**, 739 (1907).



1. Bei einem Anfangsdruck von 300 Pfund übersteigt der Druck in der Kalorimeterbombe selten 700 Pfund.

2. Der Druck steigt mit der Menge der Substanz, doch ist er dem Gewichte der Substanz nicht proportional.

3. Je größer der Anfangsdruck ist, um so größer ist der Maximaldruck, doch konnte keine Regelmäßigkeit und Proportionalität beobachtet werden.

4. Bei Verwendung von Kapseln mittlerer Größe zeigte sich eine deutliche Tendenz zur Herabsetzung des Maximaldruckes und zur Verlangsamung der Verbrennung. Kapseln anderer Größe hatten einen ähnlichen, aber weniger deutlichen Einfluß.

5. Wird das Material in Kugelform in die Bombe gebracht, so zeigt sich in allen Fällen eine deutliche Verringerung des Maximaldruckes und eine Verlangsamung der Verbrennung.

6. Die Beimengung von inaktivem Material ist ohne merkbaren Einfluß auf den Maximaldruck, verringert aber deutlich die Verbrennungsgeschwindigkeit.

7. Im Gegensatz zu bituminösen Kohlen sind bei der Verbrennung von Anthrazitkohle Maximaldruck und Verbrennungsgeschwindigkeit gering.

Das Kalorimeter

Das Kalorimetergefäß besteht aus einem vernickelten Messingzylinder. Um dasselbe vor dem Einfluß der Temperatur durch Bestrahlung oder Ausstrahlung zu schützen, wird es von drei durch Glasstäbe verbundenen Ebonitklötzchen getragen und steht 165 mm hoch über dem Innenboden eines zweiten leeren Messingzylinders und dieser wieder in einem großen Doppelgefäß, das mit Wasser gefüllt ist. Zwei Deckel aus starker Pappe oder Ebonit schützen das Kalorimeter nach oben. Auf dem Wasserbehälter sind drei, oben untereinander verbundene Messingsäulen befestigt, die einerseits als Stativ für die das Wasser- und das Luftthermometer haltenden Klammern und für die Lupenträger dienen sowie anderseits dazu bestimmt sind, den Bewegungsmechanismus für das im Innern des Kalorimetergefäßes befindliche Rührwerk zu tragen, durch das das Wasser während der Dauer der Beobachtung in beständiger Bewegung erhalten wird. Das Rührwerk besteht aus drei in gleichen Abständen übereinander geordneten, gelochten, ringförmigen, an einem Messingbügel befestigten Messingblechen, die eine auf und ab gehende Bewegung haben. Bei der tiefsten Stellung des Rührwerkes trifft die unterste Platte fast bis auf den Boden des Gefäßes, während die oberste bei der höchsten Stellung des Rührwerkes bis dicht unter den Wasserspiegel kommt, ohne diesen aber ganz zu erreichen. Zur Einführung des Thermometers befindet sich an einer Stelle der beiden oberen Bleche ein entsprechender Ausschnitt. Der das Rührwerk tragende Schlitten hängt mittels eines in Stiften drehbaren Stabes ex-

zentrisch an einer runden Scheibe und nimmt daher bei der Drehung der Scheibe eine vertikale Bewegung. Das Rührwerk wird durch einen Elektromotor, oder eine Turbine, oder ein Uhrwerk usw. in Bewegung gesetzt.

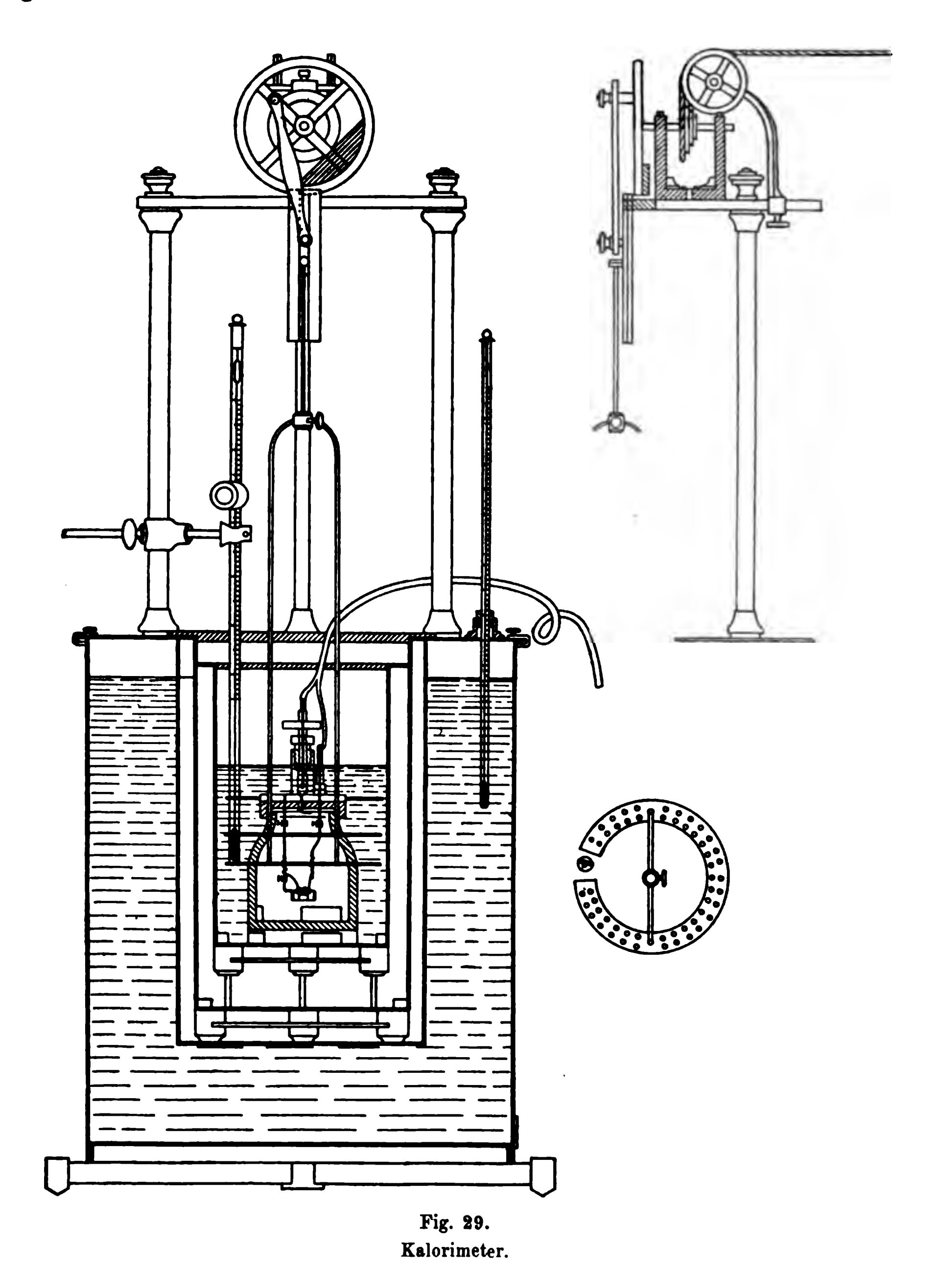


Fig. 29.
Kalorimeter.

Das von **Mahler** benutzte Kalorimeter (Fig. 30) zeichnet sich durch seine einfachere Konstruktion aus. Die schraubenförmige Rührkrücke S wird mit der Hand durch einen besonderen Mechanismus in Bewegung gesetzt, der aus einem Hebel L und der Schraubenspindel K besteht; beide sind im Gestelle C befestigt.

Der bei den Verbrennungen mit der Bombe benutzte **Berthelot**sche (s. S. 10) Quirl besteht nicht aus einem vollständigen Zylinder, sondern aus einem Halbzylinder. Dieses Rührwerk beschreibt bei seiner Bewegung nur einen Teil einer vollen Umdrehung, so daß bei jeder Bewegung etwa ein Fünftel des Umfanges frei bleibt. In diesem freien Raum wird das kalorimetrische Thermometer eingetaucht, das aus der Entfernung mittels eines Fernrohres abgelesen wird, dessen Mikrometer tausendstel Grade abzuschäzten gestattet.

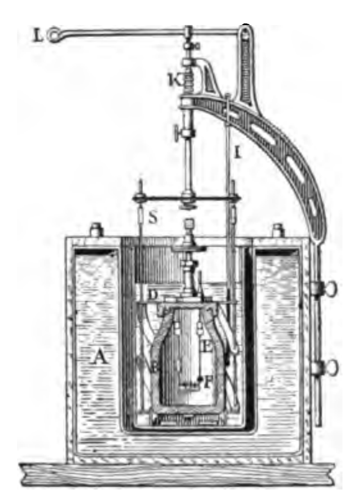


Fig. 30.
Mahlers Kalorimeter.

Vorbereitung der Substanz

Die zu verbrennende Substanz muß auf ihre Reinheit sorgfältigst geprüft werden, denn minimale Verunreinigungen können in der Brennwärme bedeutende Abweichungen verursachen. Es empfiehlt sich daher bei organischen Körpern eine Doppelelementaranalyse auszuführen, wobei die erhaltenen Mengen C und H von der theoretisch berechneten nicht mehr als um 0,15% differieren dürfen; Kohlenstoff kann etwas weniger, Wasserstoff etwas mehr als die theoretische Menge betragen.

Mittels der kalorimetrischen Bombe kann die Bestimmung des Brennwertes der Körper von verschiedenem Aggregatzustande ausgeführt werden.

a) Feste Körper.

Feste, leicht pulverisierbare Körper werden zu möglichst festen, zusammenhängenden Pastillen resp. Briketts geformt, da Teile der Substanz bei der Verbrennung fortgeschleudert werden und dadurch der Verbrennung entgehen können. Zu diesem Zwecke dient ein starkwandiger Stahlzylinder von 13 mm weiter Bohrung mit beweglichem Bodenteil und einem im Innenraum gleitenden Stempel. Man schüttet die Substanz in den Innenraum, setzt den Stempel auf und übt mit der Hand einen mehr oder weniger kräftigen Druck aus; genügt dies nicht, so nimmt man irgendeine Presse zur Hilfe. Nach Entfernung des Bodenteiles der Form läßt sich die fertige Pastille leicht mit dem

Stempel aus der unteren Öffnung herausdrücken. Bequemer für diese Zwecke ist die Pastillenpresse (Fig. 31). Die Pastille wird im Exsikkator aufbewahrt und unmittelbar vor der Verbrennung gewogen.

Die zur Verbrennung erforderliche Menge Substanz wird nach Luginin[1]) derart berechnet, daß zu ihrer Verbrennung nicht mehr als 20% der in der Bombe enthaltenen Sauerstoffmenge verbraucht wird. Faßt die Bombe z. B. 340 ccm, so beträgt ihre Sauerstoffmenge bei 24 Atmosphären Druck $300 \times 24 = 7{,}2$ l, die 10,296 g wiegen (1 l reinen

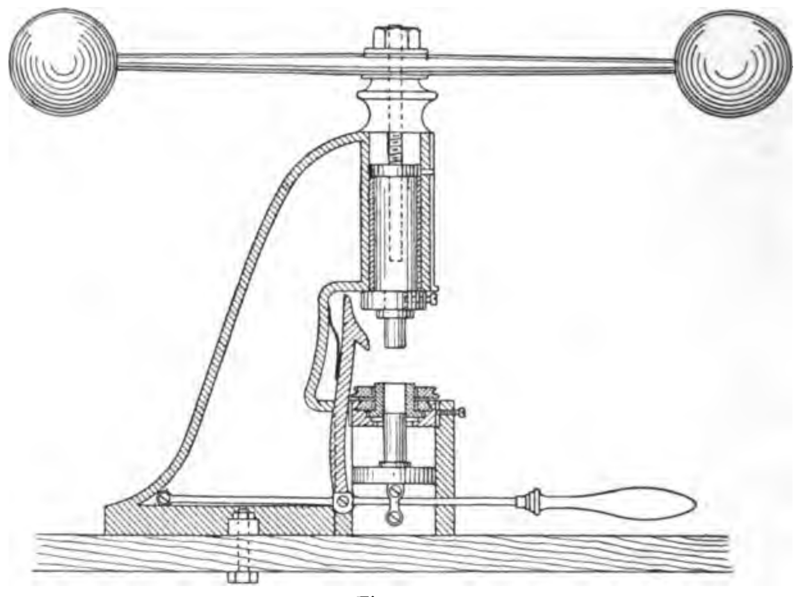


Fig. 31.
Pastillenpresse.

Sauerstoffs wiegt bei gewöhnlichem Druck etwa 1,43 g). Liegt beispielsweise Kampfer $C_{10}H_{16}O$ zur Untersuchung vor, das bei vollständiger Verbrennung $10\,CO_2 + 8\,H_2O$ liefert unter Verbrauch von 28 O, so berechnet sich die zu verwendende Menge Substanz nach folgender Proportion, wobei in Rechnung 27 gesetzt wird, da die Substanz selbst 1 Atom Sauerstoff enthält:

$$C_{10}H_{16}O : x = 152 : x = 27\,O : 10{,}296$$

$$x = \frac{152 \times 10{,}296}{27 \times 16} = 3{,}623\ g,$$

die Menge des zu verbrennenden Kampfers beträgt somit 0,725 g.

Bei biochemischen Untersuchungen kommen verschiedene Substanzen in Frage, wie Nahrungs- und Futtermittel, Exkrete, Organe, Pflanzenteile usw., die eine besondere Vorbehandlung erforderlich machen.

---

[1]) l. c.

Fleisch, Organe usw. Mageres Fleisch wird in der Fleischmaschine zerkleinert, in einer flachen Porzellanschale ausgebreitet und im Vakuum bei 50—60° getrocknet, dann fein pulverisiert und aus dem Pulver 0,5—1,0 g schwere Pastillen dargestellt. Bei fettreichem Fleisch empfiehlt es sich, die frische Substanz zuerst mit einem kalten Gemisch von Alkohol und Äther unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen zu lassen, um den größten Teil des Fettes zu entfernen, dann die Flüssigkeit abzufiltrieren, zu verdunsten und nach dem Trocknen zu wägen. In dem so erhaltenen Fett wird in einem aliquoten Teil eine Verbrennung gemacht und der erhaltene Wert auf die ganze Fettmenge berechnet. Der kalt entfettete Rückstand wird getrocknet, gewogen und dann pulverisiert; aus dem Pulver werden Pastillen von etwa 1 g hergestellt, verbrannt und auf die ganze Menge des Pulvers berechnet. Addiert man zu dieser Zahl den Brennwert des Fettes, so erhält man die Verbrennungswärme des lufttrocknen Fleisches.

In derselben Weise verfährt man, wenn es sich um Organe oder ganze Tier- oder Pflanzenleiber handelt, mit dem Unterschiede, daß bei ganzen Tieren drei Verbrennungen ausgeführt werden müssen: 1. in dem kalten Alkohol-Ätherextrakt, 2. in dem kalt entfetteten Rückstand nach dem Trocknen und Pulverisieren und 3. in den Haaren usw., die durch das Sieb nicht durchgehen.

Fette. Die zu untersuchenden Fette werden am besten dem Tierkörper unmittelbar nach dem Schlachten entnommen und am selben Tage verarbeitet. Das Fettgewebe wird zerschnitten, im Wasserbade bis zum Ausschmelzen des Fettes erwärmt, das Fett im Heißwassertrichter durch Papier filtriert und getrocknet. Da nicht immer eine Entzündung stattfindet, so wird oft ein genau gewogenes Kriställchen Naphthalin (3—6 mg) auf das im Platinschälchen erstarrte Fett gelegt. Der Brennwert des Naphthalins wird mit 9628 kal. pro Gramm in Abzug gebracht.

Samen und Körner und deren Präparate werden möglichst fein pulverisiert; aus dem Pulver werden 0,5—1 g schwere Pastillen hergestellt. Bei fettreichen Samen verfährt man genau wie mit fettreichem Fleisch, indem man die Substanz zuerst mit Alkohol-Äther grob entfettet.

Brot. Eine genau gewogene Menge des frischen Brotes wird bei 100° getrocknet, an der Luft liegen gelassen, dann gewogen und fein pulverisiert. Zur Herstellung von Pastillen wird je 1 g Substanz angewandt.

Kot. Die Vorbereitung des Kotes zur Verbrennung geschieht in der Weise, daß man den von der ganzen Periode gesammelten Kot sorgfältig durchmischt, in ein möglichst weites tariertes Gefäß bringt, in dünner Schicht ausbreitet und im Vakuum bei 50° C eindampft. Zuntz konstruierte speziell für diese Zwecke einen Vakuumapparat, von etwa 1 m Länge und 50 cm im Durchmesser, der mittels einer in Öl rotierenden Saugluftpumpe evakuiert und mit Dampf erhitzt wird, wobei die Temperatur sich sehr leicht regulieren läßt. Das Kondenswasser

wird in einem besonders dazu eingerichteten Behälter gesammelt. Bei geringen Kotmengen bedient man sich eines gewöhnlichen Exsikkators. Ist der Kot dickbreiig, so kann man zugleich mit dem Evakuieren die Temperatur auf 50° C bringen; bei stark wasserhaltigem Kot empfiehlt es sich jedoch zuerst bei gewöhnlicher Temperatur zu evakuieren und erst am nächsten Tag mit dem Erhitzen vorsichtig zu beginnen, um ein zu Verlusten führendes Schäumen zu vermeiden. Nachdem der Kot eingetrocknet ist, wird er zusammen mit dem Gefäß gewogen und dann im Mörser zerrieben, wobei man die beigemengten Haare mittels eines Siebes trennt. Aus dem so präparierten Kot werden Pastillen gepreßt.

Es ist bereits vielfach darauf hingewiesen worden, daß der frische Kot der meisten Tiere Ammoniak enthält, der beim Trocknen verloren geht und mit ihm ein Teil der Energie. Grouven[1]) fand im frischen Ochsenkot 0,0694% Ammoniak; Henneberg und Stohmann[2]) bestimmten den Stickstoffgehalt in Kotproben, die mit oder ohne Zusatz von Salzsäure getrocknet waren und fanden im Stickstoffgehalt des ohne Salzsäure eingetrockneten Kotes einen Verlust von 0,18%; in bedeutend höherem Maße ist nach Zaitschek der Ammoniak im Kote anderer Säugetiere enthalten. Kellner[3]) und neuerdings Zaitschek[4]) halten es für wahrscheinlich, daß sich außer Ammoniumverbindungen noch andere stickstoffhaltige Körper, wie Harnstoff usw., beim Trocknen zersetzen. Um diesen Stickstoff- und Energieverlust zu verhüten, wird der frische Kot beim Trocknen mit einer Säure — Salzsäure, Schwefelsäure oder Weinsäure bis zur sauren Reaktion versetzt oder man fängt die beim Trocknen entweichenden stickstoffhaltigen Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure auf. Zaitschek hat in einer Reihe von Versuchen gezeigt, daß es nicht immer gelingt, den Stickstoffverlust beim Trocknen des Kotes vollständig zu verhüten und schlägt vor, den Stickstoffgehalt in mehreren Proben des frischen, sorgfältig durchgemischten Kotes zu bestimmen und mit dem Stickstoffgehalt des Trockenkotes zu vergleichen. Zu dem für den lufttrocknen Kot gefundenen Brennwert werden pro 1 g Stickstoffverlust 6,5 Kal hinzuaddiert.

Fettreicher Kot läßt sich oft nach dem Trocknen schwer zerreiben, man kann dadurch keine homogene Mischung und folglich keine genauen Durchschnittswerte erhalten. Ferner wird bei der Herstellung der Pastillen leicht Fett ausgepreßt und man wird so einem unkontrollierbaren bedeutenden Verlust ausgesetzt sein. In solchen Fällen ist es ratsam, den getrockneten Kot mit kaltem Äther zu übergießen und unter öfterem

---

[1]) Grouven. Bericht d. Versuchsstation zu Salzmünde 1864, 436.

[2]) Henneberg und Stohmann. Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer. 2. Heft, 365 (1864).

[3]) O. Kellner. Untersuchungen über den Stoff- und Energieumsatz volljähriger Ochsen bei Erhaltungsfutter. Landwirtschaftl. Versuchsstat. 47, 275 (1896).

[4]) Zaitschek, Zur Methodik des Stickstoff- und Eiweißgehaltes der Fäzes. Pflüg. Arch. 98, 595 (1903).

Umschütteln einige Stunden stehen zu lassen. Den Ätherextrakt filtriert man ab, trocknet nach dem Verdunsten des Äthers und wägt; in einem aliquoten Teil des so erhaltenen Fettes bestimmt man den Brennwert und berechnet auf die ganze Menge. Der auf diese Weise entfettete Kot wird vom anhaftenden Äther befreit, getrocknet und gewogen; hierauf werden Pastillen gemacht, in denen man den Brennwert bestimmt und auf die ganze Menge berechnet. Zu diesem Werte wird der Brennwert des Ätherextraktes resp. Fettes hinzuaddiert und man erhält den Gesamtbrennwert des ganzen Kotes.

b) Flüssige Körper

Um Flüssigkeiten in der Bombe zu verbrennen, benutzt Berthelot ein zylindrisches Platingefäß, das in denselben Ring gebracht wird, in dem das Schälchen sich gewöhnlich befindet. Leicht flüchtige Verbindungen, d. h. solche, die bei gewöhnlicher Temperatur eine merkliche Dampfspannung besitzen, werden vor Verdunstung dadurch geschützt, daß das Platinschälchen durch einen besonderen konischen Deckel aus Kollodium geschlossen wird. Diesen Deckel stellt Berthelot in folgender Weise her. Man verfertigt zuerst durch Aufblasen von Kollodium ein kleines Säckchen, schneidet den Boden dieses Säckchens ab und verbindet den oberen Teil mit dem Platinschälchen, indem man den Rand des Säckchens außen um das Platinschälchen herumlegt und mittels eines Pinsels mit Kollodium befestigt. Das Ganze wird bei mäßiger Wärme getrocknet. Hierauf zieht man die Öffnung des Säckchens mit einem Kollodiumfaden oder mit einem Platindraht zusammen und wägt. Dann bringt man die flüchtige Flüssigkeit mittels eines ausgezogenen Glasrohres in das Platinschälchen, wobei man darauf achtet, daß sie nirgends mit dem Kollodium in Berührung kommt. Nun verschließt man mit dem Faden und wägt wieder. Die Menge sowie der Brennwert des angewandten Kallodiums muß bekannt sein. Petit[1]) bediente sich kleiner Hohlkügelchen aus Kollodion. Sie werden von vielen Flüssigkeiten nicht angegriffen, verhindern die Verdampfung und sind als Hilfsmittel zur vollkommenen Entzündung von Wert. Luginin[2]) bringt die zu verbrennende Flüssigkeit in einen kleinen zylindrischen Platintiegel, den er mit einem Docht von Asbest versieht; es findet dann eine stetige, nicht plötzliche Verbrennung statt, die einige Minuten dauert. Um leicht flüchtige Flüssigkeiten, wie Benzol, Methylalkohol usw., genau abwägen zu können und um jeden Verlust von Dampf während der Verdichtung des Sauerstoffs auszuschließen, schmelzen Stohmann, Kleber und Langbein[3]) die Flüssigkeit in einem sehr dünnwandigen Glaskügelchen ein, das nach dem Einfüllen des Sauerstoffs durch eine

[1]) Petit, Recherches sur quelques composés azotés de la série aromatique. Ann. chim. phys. (6) 18, 145 (1889).

[2]) l. c.

[3]) Stohmann, Kleber und Langbein, Kalorim. Unters. Journ. pr. Chem. 40, 77 (1889).

kurze Erschütterung der geschlossenen Bombe zertrümmert wird, was am eigentümlichen klirrenden Geräusch erkennbar ist.

Bei Verbrennung chlorhaltiger Körper verwendeten Berthelot und Matignon[1]) arsenige Säure und Wasser, wodurch alles Chlor in Salzsäure verwandelt wird, die in das Wasser übergeht. Nach der Verbrennung wird in einer Hälfte der in der Bombe enthaltenen Flüssigkeit die Menge der gebliebenen arsenigen Säure durch Titration mit Kaliumpermanganat und in der anderen Hälfte die gebildete Salpetersäure bestimmt und in Rechnung gesetzt. Von der Abwesenheit freien Chlors überzeugt man sich dadurch, daß man nach der Verbrennung die Gase durch eine schwach mit Indigo gefärbte Lösung gehen läßt. In manchen Fällen, wie z. B. bei Verbindungen von hohem Sauerstoffgehalt (wie Ameisensäure, Oxalsäure), von hohem Chlorgehalt (wie Chloroform, Chlorkohlenstoff) usw. entzündet sich die Substanz schwer oder gar nicht. Es empfiehlt sich dann, die Verbrennung unter Zuhilfenahme von Naphthalin oder Kampfer in Form von Pastillen von einigen Milligramm auszuführen, wobei man die Substanz zwischen zwei Pastillen legt; es findet eine momentane Entzündung statt.

Milch. Die zu untersuchende Milch wird vor der Probeentnahme mehrmals sorgfältig durchgeschüttelt, um eine homogene Flüssigkeit zu erhalten, da ja bekanntlich das Fett resp. die Sahne sich an der Oberfläche der Milch ansammelt. Von der gut durchgeschüttelten Milch nimmt man 5 cm^3, die man in das Platinschälchen der Kalorimeterbombe portionsweise mittels eines Tropfgläschens bringt und im Vakumexsikkator über Schwefelsäure bei 60^0 C eindampft. Bei dem portionsweisen Eindampfen vermeidet man die Bildung einer unten hohlen Kruste, die das Eintrocknen der Milch bedeutend verlangsamt. Nach dem Verbrennen bleibt oft eine geringe Menge Kohle zurück, die man nachträglich bestimmen kann.

Bedeutend bequemer und rascher geht das Eindampfen der Milch bei Anwendung von Zelluloseblöckchen (s. Kellner S. 68) vonstatten. Man bringt das gewogene Blöckchen in das Platinschälchen der Kalorimeterbombe, tropft aus dem Gläschen so viel Milch auf, als das Blöckchen aufnehmen kann, trocknet bei 60^0 im Vakuum und wiederholt die Operation des Auftropfens und Trocknens so lange, bis etwa 5 cm^3 Milch eingedampft sind. Das Blöckchen mit der Milch verbrennt vollständig. Von dem so erhaltenen Wert wird der Brennwert des Zelluloseblöckchens abgezogen.

Alkoholische Flüssigkeiten. Alkoholhaltige Flüssigkeiten, wie Bier, Wein usw. werden von dem in ihnen enthaltenen Alkohol durch Destillation einer genau gemessenen resp. gewogenen Menge Flüssigkeit befreit. In einem aliquoten Teil des so erhaltenen Alkohols wird der Brennwert bestimmt und dieser Wert auf die ganze Menge berechnet. Der von der Destillation gebliebene Rückstand wird genau

[1]) Berthelot et Matignon, Éthers formés par les hydracides. Ann. chim. phys. (5) **23**, 217.



gemessen resp. gewogen, ein aliquoter Teil davon unter Benutzung eines Zelluloseblöckchens (s. Kellner S. 68) im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne eingedampft, in der Bombe verbrannt und der erhaltene Brennwert auf die ganze Menge Rückstand berechnet. Zu diesem Wert wird die Verbrennungswärme des Alkohols hinzuaddiert und man erhält so den Gesamtwert der betreffenden alkoholhaltigen Flüssigkeit.

Blut. Blut muß sofort nach der Entnahme verarbeitet werden, um eine Zersetzung zu vermeiden. Man trocknet eine genau gemessene resp. gewogene Menge Blut im Platinschälchen der Kalorimeterbombe im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Trockne ein. Stehen größere Mengen Blut zur Verfügung, empfiehlt es sich, das bis zur Gewichtskonstanz eingetrocknete Blut, nachdem es zwölf Stunden an der Luft gestanden hat und gewogen wurde, fein zu pulverisieren und aus dem Pulver Pastillen herzustellen, die leichter und vollständig verbrennen.

Öle. Die trocknenden Öle, Leinöl, Mohnöl, werden im Wasserstoffstrome, die anderen Öle im Luftstrome bei 110—120° C getrocknet und auf einem Zelluloseblöckchen, das sich im Platinschälchen der Kalorimeterbombe befindet, aufgetropft.

Da die Fette und Öle einen hohen Brennwert haben, ist es ratsam, nicht mehr als 0,5 g anzuwenden.

Harn. Der beim Stoffwechselversuch gesammelte filtrierte Harn wird mit Chloroform, Toluol oder mit einem mittelgroßen Thymolkristal oder mit Thymolpulver versetzt, um eine Zersetzung zu verhüten. Da der Harn eine wässerige und darum nicht brennbare Flüssigkeit darstellt, so wird er zum Zwecke der Verbrennung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das Eintrocknen des Harnes erfolgt auf verschiedene Weise.

Rubner[1]) destilliert den Harn im Vakuumapparat bei 50° unter Vorlage von titrierter Schwefelsäure ab, um die Menge des sich zersetzenden Harnstoffes zu bestimmen. Zum Schluß wird die Temperatur auf etwa 70° erhöht, damit die ganze Masse fest wird und nicht hygroskopisch bleibt. Sehr gute Resultate erzielt Rubner durch das Trocknen des Harnes auf flachen Gefäßen unter Zusatz von etwas Oxalsäure auf einem gewöhnlichen Wasserbade, wobei er keinen Stickstoffverlust beobachtet hat. Die Korrektur für Oxalsäure ist sehr gering.

Um den Stickstoffverlust während des Eindampfens zu verhüten, fügte Tangl[2]) einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu. Die Versuche von Farkas und Korbuly[3]) haben ergeben, daß ein Zusatz von Säure Veränderungen im Harne hervorruft, die mit einer Verschiebung des Verhältnisses zwischen Energie- und Stickstoffverlust im voraus nicht berechenbarer Weise verbunden ist, so daß eine aus dem Stickstoffverlust berechnete

[1]) Rubner, Der Energiewert der Kost des Menschen. Zeitschr. Biol. **42**, 261 (1901).

[2]) Tangl. Beitrag zur Kenntnis des Energiegehaltes des menschlichen Harnes. Arch. phys. (Anat.) **1899**, 254.

[3]) Farkas und Korbuly, Kritisch experim. Studien über die Kalorimetrie des Harnes. Pflüg. Arch. **104**, 564 (1904).

Korrektur für den Brennwert sehr unsicher wird. Ein Zusatz von Salzsäure ist noch dadurch nachteilig, daß der Gehalt der Chloride größer wird, die die vollständige Verbrennung des Harnes sehr erschweren.

Da mancher Harn, z. B. Ochsenharn, infolge seines hohen Salzgehaltes nicht vollständig verbrennt und Kohle zurückläßt, versuchte Kellner[1]) Blöcke aus Filtrierpapier mit dem Harn zu imprägnieren und machte die Beobachtung, daß die imprägnierten, getrockneten Blöcke glatt, ohne jede Spur von Kohle und Ruß verbrannten. Er verfährt so, daß der zu verbrennende Harn in reine, trockene Tropfgläschen gefüllt wird, die mit Kork und Gummikappe verschlossen und gewogen werden; aus diesen wird dann auf die gewogenen Zelluloseblöcke, die sich in kleinen Glasschälchen befinden, so viel Harn aufgetropft, daß die Unterlage nicht benetzt wird. Die Blöcke werden dann bei 60° getrocknet und die Operation des Auftropfens und Trocknens so lange wiederholt, bis 10—15 g Harn eingedampft sind. Bei der Berechnung der Verbrennungswärme des Harnes wird der Brennwert des Zelluloseblöckchens in Abzug gebracht. — Trotzdem der Brennwert des Zelluloseblöckchens den größten Teil der Gesamtbrennwärme ausmacht, weichen die Einzelbestimmungen höchstens um 0,5% voneinander ab. Auch der Fehler, der beim Eindampfen des Harnes durch den Stickstoffverlust bedingt wird, ist nicht groß, er beträgt nicht mehr als 1% des Gesamtbrennwertes.

Rubner hält dieses Verfahren von Kellner bei der Verbrennung von verdünnten Harnen, wie Menschenharn, Hundeharn usw., für unbrauchbar, teils infolge der allzuhohen Verbrennungswärme des Zelluloseblöckchens, die $^1/_2$—$^2/_3$ der Gesamtbrennwärme ausmacht, so daß alle Fehler auf den kleineren Wärmeanteil aus Harn fallen, — teils dadurch, daß manchmal ein 20—30 maliges Aufsaugen und Wiederverdunsten nicht ausreicht, um eine genügende Menge trocknen Harns zu erhalten, wobei eine umfangreiche Zersetzung des Harns unvermeidlich ist. Diese Beobachtung machten auch Farkas und Korbuly[2]) bei der Verbrennung von Menschen- und Tierharnen mit und ohne Zelluloseblöckchen, wobei sie bei der Verbrennung ohne Zellulose höhere Werte erhalten. Im übrigen halten sie Rubners Einwand für nicht gerechtfertigt. Sie halten die Anwendung der Zelluloseblöckchen nur in den Fällen für angebracht, wenn eine vollständige Verbrennung des Harns infolge eines zu hohen Aschengehaltes sonst nicht gelingt.

A. Loewy[3]) trocknet den mit Thymol versetzten Harn im Vakuum über Schwefelsäure, wobei er den Stickstoffverlust aus dem Stickstoffgehalte der Schwefelsäure, als auch der einzelnen Zelluloseblöckchen bestimmt, die genau wie die zur Verbrennung angewandten mit Harn behandelt

[1]) Kellner. Untersuchungen über d. Stoff- und Energieumsatz volljähriger Ochsen. Landw. Versst. **47,** 275 (1896).

[2]) Farkas und Korbuly. Kritisch experim. Studien über die Kalorimetrie des Harnes. Pflüg. Arch. **104,** 564 (1904).

[3]) A. Loewy. Beiträge zum Stoff- und Energieumsatz des Menschen. Arch. (Anat.) Phys. **1901,** 299.

waren. Aus Cronheims[1]) Versuchen, die er mit verschiedenen Konservierungsmitteln ausgeführt hat — wie Fluornatrium in wässeriger Lösung, Thymol in 10 prozentiger alkoholischer Lösung und Chloroform — geht hervor, daß bei Anwendung von Fluornatrium und Thymol keine oder wenigstens den Brennwert nicht wesentlich beeinträchtigende Veränderungen stattfinden. Die Differenzen gegen die Werte des frischen Harnes bewegen sich in den Grenzen der Versuchsfehler; dagegen sind die Brennwerte des mit Chloroform versetzten Harnes auffallend hoch, wie nachstehende Zusammensetzung zeigt:

Die Menge des zur Verbrennung angewandten Harnes betrug 5 cm^3

Harn frisch		mit Thymol		mit NaFl		mit $CHCl_3$	
680,8	i. M.	681,8	i. M.	674,1	i. M.	691,6	i. M.
652,5	668,5 kal.	681,9	674,4 kal.	690,1	678,8 kal.	723,8	698,7 kal.
672,3		659,4		672,1		681,8	

Farkas und Korbuly halten es für zweckmäßig, den Harn direkt in dem Platinschälchen der Kalorimeterbombe einzudampfen und nur in solcher Menge, daß beim Verbrennen resultieren 1—1,5 Kal. Das Eintrocken geschieht im Vakuum, bei Zimmertemperatur, ohne Zelluloseblöckchen und ohne irgend einen anderen Zusatz.

Beim Eintrocknen des Harnes findet eine Zersetzung, ein damit verbundener Verlust an chemischer Energie statt. Als Maß für diese Zersetzung wird der beim Eindampfen entweichende Stickstoff betrachtet; in Form welcher Verbindungen der Stickstoff entwichen ist, wird auf verschiedene Weise erklärt und die Korrektion der Verbrennungswärme ebenfalls in verschiedener Weise berechnet.

Rubner[2]) nimmt als Quelle des Energieverlustes die Zersetzung des Harnstoffs an, als Korrektion der Verbrennungswärme des Harns (1 g Harnstoff liefert 2523 kal.) rechnet er für 1 g verlorenen Stickstoffs 5407 gr-kal., die der gefundenen Wärmemenge hinzuaddiert werden müssen.

Er dampfte Hundeharn mit der entsprechenden Menge Bimssteinpulver auf dem Wasserbade vollständig ein. Zugleich wurde eine Trockenbestimmung des Harnes in der Weise ausgeführt, daß 10—15 cm^3 Harn in eine mit Bimsstein zum Teil gefüllte mäßig erwärmte Liebigsche Ente gebracht wurde, durch die ein wasserfreier Luftzug strich, der durch einen mit titrierter Schwefelsäure gefüllten Kolben geleitet wurde Mit den Wasserdämpfen entweichen auch die aus der Zersetzung entstehende Kohlensäure und Ammoniak; letzteres wird durch Titrieren bestimmt. Die Verbrennung des Harnes wurde nach der Kaliumchlorat-Methode (s. S. 41) ausgeführt und der Brennwert aus zwei Komponenten berechnet.

1. Aus dem Wärmewert der auf Bimsstein eingetrockneten Masse.

---

[1]) Cronheim. Konservierung des Harnes für analytische und kalorimetrische Zwecke. Arch. (Anat.) Phys. Suppl. 1902, 262.

[2]) Rubner. Kalorimetrische Untersuchungen. Zeitschr. Biol. 21, 281 (1885).

2. Aus der Verbrennungswärme des Harnstoffs, der durch die Zersetzung der auf Bimsstein getrockneten Masse zu Verlust ging.

Die zersetzte Harnstoffmenge berechnete er aus der Gewichtsdifferenz der Trockensubstanzen des mit Bimsstein auf dem Wasserbade und des in der Liebigschen Ente getrockneten Harnes. Die in Punkt 2 angegebene Korrektur beruht auf der Annahme, daß außer Harnstoff keine andere stickstoffhaltige Substanz zersetzt wird.

O. Krummacher[1]) spricht die Vermutung aus, daß der Stickstoff ausschließlich aus Ammoniaksalzen stamme, da sich bei der Destillation in der Vorlage weniger Stickstoff findet, als in den Ammoniaksalzen des zur Destillation benutzten Harnes. Da die Verflüchtigung des Ammoniaks einer Zersetzung von Harnstoff und anderen organischen Stickstoffverbindungen vorausgehen dürfte, hält es Krummacher für wahrscheinlich, daß bei der Destillation nur präformiertes Ammoniak entwichen ist. Er fand ferner, daß die Azidität des destillierten Harns geringer ist, als die des Rückstandes; es mußte daher ein flüchtiges Alkali entwichen sein. Die dabei stattfindenden Wärmetönungen können infolge ihres geringen Betrages vernachlässigt werden und man setzt nur den Brennwert des verlorenen Ammoniaks in Rechnung, der pro 1 g N 6,5 Kal. beträgt.

Frentzel[2]) geht von der Überlegung aus, „daß sich die in Verlust gegangenen Kalorien proportional dem Stickstoffverlust verhalten“ und berechnet die Korrektion aus dem verloren gegangenen Stickstoff mittels des kalorischen Quotienten des Harnes $\frac{\text{Kal.}}{\text{N}}$. Diese Korrektur gibt viel zu hohe, von anderen bedeutend abweichende Werte.

c) Gasförmige Körper

Die Verbrennung von Gasen in der kalorimetrischen Bombe geschieht unter ganz anderen Bedingungen, als bei festen und flüssigen Körpern. Das zu prüfende Gas bildet mit dem Sauerstoff von Anfang an eine homogene Mischung. Um eine möglichst hohe Temperatur und eine vollständige Verbrennung der Gase zu Kohlensäure und Wasser zu erzielen, darf der Sauerstoff keinesfalls im Überschuß, sondern in der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Menge vorhanden sein — nur bei Einhaltung dieser Bedingung findet vollständige Verbrennung statt. Für Gase unter gewöhnlichem Druck ist ein Druck des Sauerstoffs von 25 Atmosphären ein viel zu hoher im Gegensatz zu den festen und flüssigen Körpern. Man muß den Sauerstoff unter verschiedenem Druck anwenden, je nach der Zusammensetzung des zu untersuchenden Gases; ist diese bekannt, so läßt sich der nötige Druck des Sauerstoffs berechnen. Zu diesem Zweck bestimmt man den Inhalt

---

[1]) Krummacher. Beiträge zur Frage nach dem Nährwert des Leims. Zeitschr. Biol. 42, 241.

[2]) Johannes Frentzel und N. Toriyama, Verbrennungswärme und physiolog. Nutzeffekt der Nährstoffe. Arch. Anat. u. Physiol. 1901, 499.

der Bombe, indem man sie mit Wasser von bestimmter Temperatur füllt, in einen evakuierten Raum bringt, um die im Wasser enthaltene Luft zu entfernen und dann mit luftfreiem Wasser vollständig füllt. Hierauf schließt man die Bombe, trocknet das ausgetretene Wasser mit Fließpapier ab und wägt. Diese Manipulation wiederholt man mehrere Male und nimmt den mittleren Wert von allen bei derselben Temperatur gemachten Wägungen. Da das Gewicht der leeren Bombe und die Dichtigkeit des Wassers bei der betreffenden Temperatur bekannt sind, so läßt sich der Inhalt der Bombe leicht berechnen, wobei der Gewichtsverlust des Wassers in der Luft berücksichtigt werden muß. Das Gasvolumen ist bei jedem Versuch genau bekannt und wird durch Bestimmung des Gewichtes der sich bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure kontrolliert.

Berthelot führt die Verbrennung nach zwei verschiedenen Methoden aus. Da die erste Methode keine absolut genauen Werte liefert, sei hier nur die zweite erwähnt.

Man mischt das zu prüfende Gas mit reinem Sauerstoff in geringem Überschuß, bereitet von diesem Gemisch etwa zwei Liter, bringt es in ein Glasgefäß über Quecksilber und sättigt es mit Wasserdampf. Hierauf verbindet man das obere Ende der Bombenschraube mit der Quecksilberpumpe, macht die Bombe luftleer, verbindet sie durch Kapillarröhren unter Anwendung eines Dreiwegehahnes mit dem Glasgefäß und füllt sie mit Gas. Jetzt unterbricht man die Verbindung der Bombe mit dem Glasgefäß, pumpt sie nochmals aus und entfernt auf solche Weise die letzten Luftspuren, die in ihr nach dem letzten Auspumpen zurückgeblieben sind, und füllt die Bombe nochmals mit Gas, wobei man das Glasgefäß leicht in das Quecksilber der Wanne hineindrückt, sodaß das in die Bombe tretende Gas unter einem den Atmosphärendruck etwas übersteigenden Druck steht. Nun bringt man die mit Gas gefüllte Bombe in ein Glasgefäß mit Wasser von genau bestimmter Temperatur und läßt sie darin stehen, bis sie die Temperatur des Wassers angenommen hat. Dann öffnet man einen Augenblick das Schraubenventil, damit sich das eingeschlossene Gas mit dem Atmosphärendruck ausgleicht, schließt darauf das Ventil und berechnet die Menge des angewandten Gases. Daraus berechnet sich der Druck, der zur vollständigen Verbrennung des angewandten Gases erforderlich ist.

Es sei das in der Bombe enthaltene Gas z. B. Äthylen, das zur vollständigen Verbrennung das Dreifache seines Volumens Sauerstoff erfordert; der Gesamtdruck des Gemisches muß sich auf vier Atmosphären stellen. Mit Rücksicht aber auf den Stickstoffgehalt nimmt man einen gewissen Überschuß, etwa 10% mehr Sauerstoff, so daß der Druck des Gasgemenges etwa $4^1/_2$ Atmosphären gleich sein muß.

Nun verbindet man die Bombe vermittels eines Kapillarschlauches mit dem Sauerstoffbehälter, schaltet in diese Verbindung ein Quecksilbermanometer ein, das Drucke bis zu 10 Atmosphären angibt, wobei jede

Atmosphäre in 10 Teile geteilt ist, und sobald der erforderliche Druck hergestellt ist, schließt man die Hähne und bringt die Bombe in das Kalorimeter.

Um sich zu überzeugen, ob eine vollständige Verbrennung des Gases stattgefunden hat, bestimmt man die in der Bombe durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure, indem man die Bombe mittels eines Dreiwegehahnes einerseits mit einer Quecksilberpumpe, anderseits mit dem gewöhnlichem System von Absorptionsröhren für die Elementaranalyse verbindet, wobei das berücksichtigt werden muß, daß das Gewicht der gebildeten Kohlensäure etwa 3 bis 4 g beträgt. Nun öffnet man vorsichtig das Schraubenventil der Bombe und läßt die Gase durch die Absorptionsröhren langsam gehen, so daß man die Blasen zählen kann, wie bei der Elementaranalyse. Wird der Druck in der Bombe gleich dem atmosphärischen, so tritt kein Gas mehr aus, und man muß das in der Bombe zurückgebliebene Gas auspumpen. Man schließt das Schraubenventil, unterbricht durch Verstellen des Dreiwegehahnes die Verbindung mit den Absorptionsröhren und stellt zugleich eine Verbindung mit der Pumpe her. Nun öffnet man das Schraubenventil und saugt die Gase in den Rezipienten der Pumpe. Die im Rezipienten gesammelten Gase werden nach und nach aus demselben herausgedrückt und durch die oben erwähnten Absorptionsröhren langsam durchgelassen; diese Operation wiederholt man drei- bis viermal. Zur Entfernung der letzten Spuren von Gasen, die in der Bombe noch geblieben sind, wird letztere mit kohlensäurefreier Luft ausgespült, und man wiederholt mit dem neuen auf diese Weise erhaltenen Gasgemisch dieselben Operationen vier- bis fünfmal, bis in der Bombe keine wägbare Menge Kohlensäure zurückbleibt. Hierauf werden die Verbindungen gelöst, die Absorptionsapparate gewogen, dann mit der Bombe wieder verbunden und, nachdem die Bombe etwa zweimal ausgespült worden war, wieder gewogen; ändert sich das Gewicht nicht, so ist der Versuch zu Ende.

Vorbereitung der Bombe

Man legt den Deckel der Bombe mit abwärts gerichteten Poldrähten mit seinem Rande auf den Ring eines Statives. Der zur Zündung dienende Eisendraht (etwa 5 bis 6 cm) wird, falls er nicht mit in die Substanz gepreßt wird, durch Aufwickeln auf eine dicke Stecknadel zu einer Spirale geformt, deren Enden entweder unmittelbar um die beiden Poldrähte geschlungen oder mittels feiner Platindrähte an demselben befestigt werden. Nun wird das sorgfältig gereinigte und geglühte Schälchen mit der gewogenen Substanz in den zu seiner Aufnahme bestimmten Ring gehängt und letzterer so weit gehoben, bis die Substanz gerade die Eisenspirale berührt. Darauf bringt man in den Tiegel der Bombe eine geringe Menge Wasser zur Aufnahme der sich bildenden Salpetersäure hinein, verschließt die Bombe und füllt sie in der angegebenen

Weise mit komprimiertem Sauerstoff, bis das Manometer 25 Atmosphären zeigt.

Die Füllung mit Sauerstoff geschieht am bequemsten mit dem in Stahlzylindern käuflichen komprimierten Sauerstoff (Fig. 32). Um den Inhalt der Sauerstoffbehälter bei der Überführung des Gases in die Bombe ausnutzen zu können, sind zwei derselben durch ein gemeinschaftliches Zwischenstück, das zugleich das Manometer trägt, so untereinander gekuppelt, daß sowohl die eine wie die andere, einfach durch Umstellung der Ventile, mit der Bombe in Verbindung gebracht werden kann (Fig. 33). Ist z. B. in Flasche A nur noch ein Druck von 10 Atmosphären vorhanden, so läßt man aus dieser das Gas in die Bombe übertreten und ergänzt dann, nach Abschluß von A, den Druck aus der Flasche B, deren Inhalt noch unter hoher Spannung steht.

Stohmann leitet den Sauerstoff, bevor er in die Bombe tritt, durch ein glühendes Kupferrohr, um die etwa vorhandenen verbrennlichen Stoffe zu zerstören.

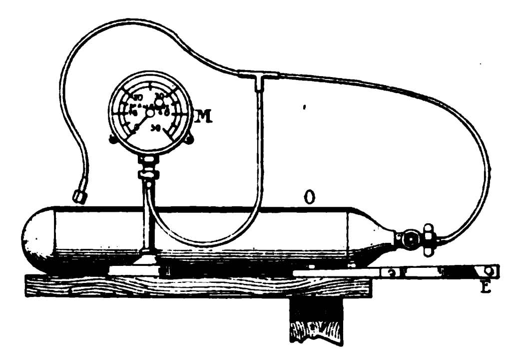


Fig. 32.
Sauerstoffbombe.

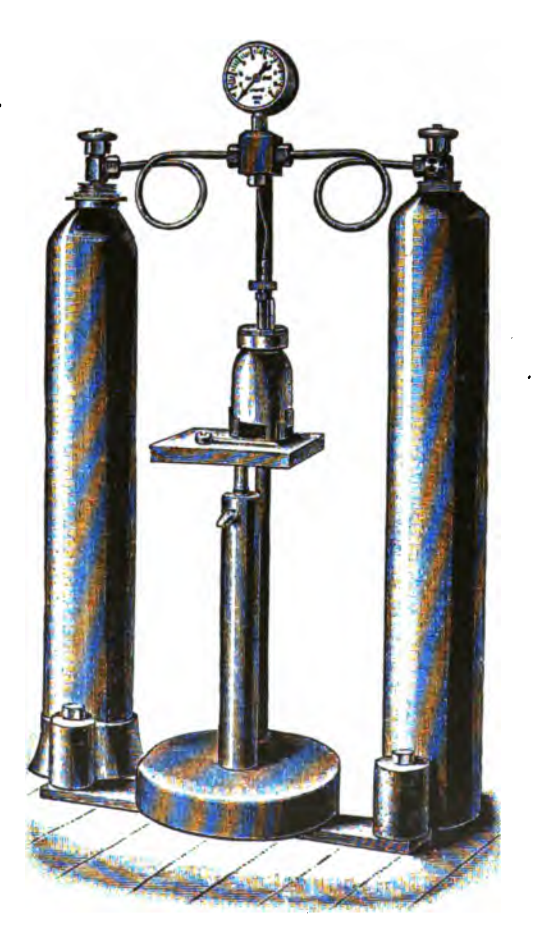


Fig. 33.
Sauerstoff-Überfüllapparat.

Ausführung der Verbrennung

Die so vorbereitete Bombe wird in das mit einer genau gewogenen Menge Wasser gefüllte Gefäß des Kalorimeters gebracht, wobei die Bombe so weit im Wasser eintaucht, daß nur die Verschlußschrauben hervorragen. Nachdem die Bombe mit den Polenden der Batterie

verbunden ist, setzt man das Thermometer ein, legt die Deckel auf und läßt das Rührwerk gehen, bis sich die Temperatur der Bombe mit der des Wassers ausgeglichen hat, was nach etwa fünf Minuten eintritt. Nun wird der Stand des im Kalorimeter befindlichen Thermometers von Minute zu Minute abgelesen, so lange, bis sich keine wesentlichen Verschiedenheiten zeigen, bis die Temperatur konstant bleibt oder gleichmäßig steigt oder fällt. Man erhält auf diese Weise eine Reihe von Ablesungen der Vorperiode $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \ldots \tau_{n_1}$. Dann schaltet man den Strom ein, wodurch die Substanz in der Bombe entzündet wird — erkennbar am rapiden Steigen der Temperatur sowie am Erlöschen einer eingeschalteten kleinen elektrischen Lampe — und schaltet sofort wieder aus. Die letzte Ablesung der Vorperiode τ_{n_1} wird als Anfangstemperatur der Verbrennung resp. der Hauptperiode angenommen und mit ϑ_0 bezeichnet. Mit der sechzigsten Sekunde wird die erste Ablesung ϑ_1 gemacht und so von Minute zu Minute fortgefahren, bis eine Temperaturabnahme bez. Temperaturkonstanz wahrgenommen wird, was in etwa vier bis fünf Minuten eintritt. (Die erste Ablesung der Hauptperiode kann infolge des rapiden Steigens des Quecksilberfadens ohne Lupe geschehen.) Auf diese Weise erhält man eine Reihe von Ablesungen der Hauptperiode $\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2 \ldots \vartheta_n$. Mit der letzten Ablesung ϑ_n der Hauptperiode beginnt die Nachperiode, deren erste Beobachtung $\tau'_n = \vartheta_n$. Man beobachtet das Fallen des Thermometers von Minute zu Minute, bis sich gleiche Unterschiede zeigen, was nach etwa fünf Minuten eintritt, und erhält so die Beobachtungsreihe $\tau'_1, \tau'_2, \tau'_3 \ldots \tau'_{n2}$.

Hierauf nimmt man die Bombe aus dem Kalorimeter heraus, entfernt den überschüssigen Sauerstoff sowie die Verbrennungsgase durch Öffnen des Gasabzugskanals und öffnet dann die Bombe mittels eines Hebels. Die Bombe wird mit Wasser ausgespült, die Flüssigkeit in ein Becherglas gebracht und die darin enthaltene Salpetersäure durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge bestimmt (s. S. 76).

Berechnung einer Verbrennung

Die Berechnung geschieht nach folgender Gleichung:

$$C = T + W - (a - b)$$

worin C die Verbrennungswärme der Substanz, W Wasserwert des Kalorimeters, T die Temperaturerhöhung während der Hauptperiode, a den Brennwert des Eisendrahtes und b den kalorischen Wert der gebildeten Salpetersäure bedeuten.

Da das Kalorimeterwasser von außen her Wärme aufnehmen oder abgeben kann, so muß man gewisse Korrekturen anbringen, die die wahre Temperaturdifferenz erst ergeben und die durch Wärmeaufnahme oder Wärmeabgabe bedingte Fehler eliminieren. Diese Korrektur wird nach der zuerst von Regnault und Pfaundler[1]) aufgestellten

---

[1]) Regnault und Pfaundler. Über die Wärmekapazität verschiedener Bodenarten Poggend. Ann. **129**, 114 (1866).



$$n v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left[\sum_{n-1}^{1}\vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} - n\tau\right]$$

und von Stohmann[1]) durch einen empirischen Faktor ergänzten Formel berechnet (s. S. 21):

$$\frac{v - v'}{\tau' - \tau}\left[\sum_{n-1}^{1}\vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{9} - n\tau\right] - n v,$$

(Da die Temperatur des Kalorimeterwassers gewöhnlich unter der Temperatur der Umgebung liegt, v somit stets negativ ausfällt, so ist es zweckmäßig, v = mittlerer Temperaturanstieg in der Vorperiode und v_1 = mittlere Temperaturschwankung in der Nachperiode zu setzen, wodurch die Formel die obenstehende Form angenommen hat.)

in der

v = mittlere Temperaturschwankung während der Vorperiode pro Minute $v = \dfrac{\tau_{n1} - \tau_1}{n_1 - 1}$

v' = mittlere Temperaturschwankung während der Nachperiode pro Minute $v' = \dfrac{\tau'_{n2} - \tau'_1}{n_2 - 1}$

τ = mittlere Temperatur der Vorperiode $\tau = \dfrac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + = \ldots \tau_{n1}}{n_1}$

τ' = mittlere Temperatur der Nachperiode $\tau' = \dfrac{\tau'_1 + \tau'_2 + \tau'_3 + \ldots + \tau'_{n2}}{n_2}$

ϑ = Temperaturen der Hauptperiode

setzt man $\sum_1 \vartheta r = \vartheta_0 + \vartheta_1 + \vartheta_2 + \ldots + \vartheta_n + \dfrac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{9}$

So berechnet sich auch die Korrektur nach folgender Formel:

$$\Sigma \Delta \tau = \frac{v - v'}{\tau' - \tau}\left[\sum_{n-1}^{1}\vartheta r + \frac{\vartheta_n + \vartheta_0}{2} - n\tau\right] - n v$$

Die obige Formel gestaltet sich demnach folgendermaßen:

$$C = (T + \Sigma \Delta \tau) + W - (a - b).$$

Die so berechnete Korrektur wird zu der Endtemperatur zugezählt resp. abgezogen und mit dem Wasserwert des Apparates multipliziert, um die Wärmeentwicklung zu berechnen. Von dieser Zahl werden abgezogen: 1. der Brennwert des Eisendrahtes und 2. der Brennwert der gebildeten Salpetersäure. Außerdem ist bei Verbrennungen von schwefelhaltigen Stoffen eine Korrektur für die gebildete Schwefelsäure zu berücksichtigen und bei Verbrennungen von Substanzen, die hygroskopisches Wasser enthalten, eine solche für die Bildung von Wasserdampf. Ferner wird auch bei der Verbrennung von flüchtigen Flüssigkeiten für eine Korrektur Rechnung getragen.

Korrektur für den Eisendraht usw. Der gewöhnliche feinste Eisendraht zeigt einen Brennwert von 1601 Kal. pro 1 g; demnach hat

[1]) Stohmann. Über die Methode der Verbrennung organischer Substanzen Journ. pr. Chem. 39, 503, (1889).

man bei Anwendung eines solchen Drahtes z. B. von 5,7 mg Gewicht und 5 cm Länge 9,10 Kal. in Abzug zu setzen.

Korrektur für Salpetersäure und Schwefelsäure. Bei der Verbrennung bildet sich in der Bombe Salpetersäure, die von dem dem eingefüllten Sauerstoff beigemengten Stickstoff herrührt. Die Salpetersäure löst sich in dem in der Bombe befindlichen Wasser. Nach Berthelot werden bei der Bildung von in Wasser gelöster Salpetersäure 14,3 Kal. pro Gramm-Mol (63) frei. 1 g $HNO_3 = \frac{14,3 \times 1000}{63} = 227$ Kal. Die Menge der gebildeten Salpetersäure wird nach jedem Versuch bestimmt und die durch ihre Bildung bedingte Verbrennungswärme in Abzug gesetzt.

Nachdem man die Bombe geöffnet hat, spült man sie mit Wasser aus und titriert die darin enthaltene Säure mit einer Lösung von Natriumkarbonat unter Zusatz von Methylorange. Enthält die Sodalösung genau 3,706 g Na_2CO_3 im Liter und ist also $\frac{63}{14,3} = 4,406$ g HNO_3 äquivalent, so entspricht 1 ccm der zum Neutralisieren der Salpetersäure erforderlichen Lösung auch 1 kal., und man zieht die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Lösung als kleine Kalorien ab.

Entsteht bei der Verbrennung Schwefelsäure, so werden beide Säuren nach dem Langbeinschen[1]) Verfahren bestimmt. Die aus der Bombe ausgespülte Flüssigkeit erhitzt man zwecks Vertreibung der Kohlensäure, die das in der Bombe befindliche Wasser unter dem Druck von 25 Atm. sättigt, titriert dann die heiße Flüssigkeit unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator mit $^1/_{10}$ Normalbarytwasser bis zur Neutralisation, wodurch schwefelsaurer und salpetersaurer Baryt entstehen. Hierauf setzt man einen Überschuß Sodalösung (20—30 ccm) hinzu, die 3,706 g Na_2CO_3 im Liter enthält und läßt einige Zeit stehen; es verwandelt sich dabei der salpetersaure Baryt in kohlensauren, der ausfällt, wärend der schwefelsaure Baryt unverändert bleibt. Nun wird filtriert und im Filtrat die überschüssige Soda mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure unter Zusatz von Methylorange als Indikator bestimmt.

Es wurden z. B. 0,2237 g Saccharin (Ortho-Sulfaminbenzoësäureanhydrid) verbrannt. Hat man angewandt:

zur Neutralisation . . . . 26,7 ccm Barytlauge,
zur Zersetzung des Bariumnitrates . . . . . 21,5 ccm Sodalösung,
zur Bestimmung der überschüssigen Soda . . 12,5 ccm Salzsäure,
und entsprechen 10 ccm Barytlauge oder Salzsäure 14,3 ccm Sodalösung,

so waren also für gebildete Salpetersäure 3,6 ccm Soda verbraucht (12,5 ccm Salzsäure entsprechen 17,9 Soda; $21,5 - 17,9 = 3,6$). Die 3,6 ccm Sodalösung entsprechen 2,5 ccm Barytlauge, also gehen von den verbrauchten 26,7 ccm Barytlauge 2,5 ccm für Salpetersäure ab,

[1]) l. c.

und es bleiben 24,2 ccm für Schwefelsäure. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalbarytlauge entspricht 0,0016 g Schwefel, 24,2 ccm = 0,03872 g S = 17,31 % (theoretisch berechnet 17,49 %) S der angewandten Substanz.

Bei den schwefelhaltigen organischen Stoffen verbrennt der Schwefel gewöhnlich zu Schwefelsäureanhydrid, und dieses löst sich im Wasser zu verdünnter Schwefelsäure auf. Es erscheint daher am richtigsten, die Schwefelsäure auf die schweflige Säure zu reduzieren. Die Bildungswärme der Schwefelsäure beträgt:

$$SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4 + 54,4 \text{ Kal.}$$

Für 1 g H_2SO_4 berechnen sich daher

$$\frac{54,4 \times 1000}{98} = 555,1 \text{ kal.}$$

Die bei der Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser frei werdende Wärme berechnet sich nach folgender Formel:

$$W = \frac{17860 \cdot b}{98\frac{b}{a} + 32,37},$$

worin a die Menge der Schwefelsäure, b die Menge des Wassers bedeutet.

Wenn man stets 10 ccm Wasser in die Bombe bringt, kann man mit voller Genauigkeit für je 1 % Schwefel 22,5 Kal. in Abzug bringen, um die verdünnte Schwefelsäure auf gasförmige schweflige Säure zu reduzieren.

Korrektur für Wasserdampf. Das in der Substanz enthaltene hygroskopische Wasser geht bei der Verbrennung in den dampfförmigen Zustand über, ebenfalls entsteht aus dem Wasserstoff der Substanz Wasser. Da zur Verdampfung von 1 g Wasser rund 600 kal. gerechnet werden und da aus 2 H = 18 oder aus 1 H = 9 H_2O entstehen, so ist die Korrektur für den Wasserdampf $\frac{9\,H + W}{100} \times 600$ gleich, wenn H den Prozentgehalt an Wasserstoff, W den an hygroskopischem Wasser bedeutet.

Korrektur für den dampfförmigen Anteil leicht flüchtiger Flüssigkeiten. Wie bereits erwähnt, werden leicht flüchtige Flüssigkeiten wie Benzol, Methylalkohol usw., in dünnwandige Glaskügelchen eingeschmolzen, die nach dem Füllen der Bombe mit Sauerstoff zertrümmert werden, wodurch ein Gemisch aus flüssiger und dampfförmiger Substanz entsteht. Die Wärmemenge für den dampfförmigen Anteil berechnet Stohmann in folgender Weise:

Es wird beispielsweise die Verbrennungswärme des Benzols bestimmt. Der Innenraum der Bombe beträgt z. B. 294 ccm: 1 l Benzoldampf von 16° C wiegt 3,300 g; die Tension des Benzoldampfes bei 16° ist 60 mm, folglich faßt die Bombe 0,0766 g gesättigten Benzoldampf; die Verdampfungswärme des Benzols beträgt für die hier in Betracht kommenden Temperaturen 8823 kal. für das Molekül, folglich ist von der gefundenen Verbrennungswärme folgende Korrektur in Abzug zu bringen:

$$0{,}0766 \cdot \frac{8823}{78} = 8{,}7 \text{ kal.}$$

Bei dem zweiten, dem dampfförmigen Anteil kann die Verbrennung eine unvollständige sein. Berthelot schlägt vor, die Verbindung vollständig in Dampf zu verwandeln und die Verbrennung wie bei den gasförmigen Körpern auszuführen. Dieses Verfahren ist jedoch nur bei Körpern mit bedeutender Dampfspannung, wie Aldehyd, Äther, allenfalls noch Benzol anwendbar. Berthelot empfiehlt daher, die flüchtige Verbindung ganz im flüssigen Zustande zu erhalten dadurch, daß man sie in einen geschlossenen Behälter (Platinschälchen mit einem Kollodiumdeckel) einschließt. (Siehe Vorbereitung der Substanz.)

Beispiel einer kalorimetrischen Bestimmung

Substanz 1,1340 g Zitronensäure $CH_2 \cdot COOH \cdot C(OH) \cdot COOH \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O$

Naphtalin 0,1212 g

(Die Substanz brennt nicht ohne Zusatz von Naphtalin.)

		Vorperiode			Hauptperiode			Nachperiode
1	τ_1	0,674	5	ϑ_0	0,676	9	τ'_1	4,046
2	τ_2	0,676	6	ϑ_1	2,600	10	τ'_2	4,034
3	τ_3	0,676	7	ϑ_2	3,760	11	τ'_3	4,020
4	τ_4	0,676	8	ϑ_3	4,006	12	τ'_4	4,004
5	τ_5	0,676	9	ϑ_4	4,046	13	τ'_5	3,992
						14	τ'_6	3,980

Hiernach wird:

$$\tau = \frac{0{,}674 + 0{,}676 + 0{,}676 + 0{,}676 + 0{,}676}{5} = 0{,}6756$$

$$\tau_1 = \frac{4{,}046 + 4{,}034 + 4{,}020 + 4{,}004 + 3{,}992 + 3{,}980}{6} = 4{,}0127$$

$$\tau_1 - \tau = 4{,}0127 - 0{,}6756 = 3{,}3371$$

$$v = \frac{0{,}676 - 0{,}674}{4} = 0{,}0005$$

$$v_1 = \frac{3{,}980 - 3{,}046}{5} = -0{,}132$$

$$v - v_1 = 0{,}0005 + (-0{,}0132) = 0{,}0137$$

$$\frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} = \frac{0{,}676 + 4{,}046}{2} = 2{,}361$$

$$\frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{9} = \frac{2{,}600 - 0{,}676}{9} = 0{,}2138$$

$$\sum_{n-1}^{1} \vartheta_r = \sum_{n-1}^{1} \vartheta + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{9} = 0{,}676 + 2{,}600 + 3{,}760 + 4{,}006 + 0{,}2138$$

$$= 11{,}2558$$

$n\tau = 0{,}6756 \times 4 = 2{,}7024$

$n v = 0{,}0005 \times 4 = 0{,}002.$

Setzt man diese Werte in die Gleichung ein, so ergibt sich:

$$\Sigma\Delta\tau = \frac{0{,}0137}{3{,}3371}(11{,}2558 + 2{,}361 - 2{,}7024) - 0{,}002 = + 0{,}0441^0.$$

Also die wahre Temperaturerhöhung $T + \Sigma\Delta\tau$ beträgt:

$4{,}046 - 0{,}676 + 0{,}0441 = 3{,}4141^0$ C

Die beim Verbrennen der Substanz entwickelte Wärmemenge
$(T + \Sigma\Delta\tau) \times W = 1098{,}98 \times 3{,}4141$ . . . . $= 3752{,}00$ kal.

Davon geht ab für den Blumendraht 14,97 kal.	
für Salpetersäurebildung . 3,79 „	18,76 „
für 0,1272 g Naphtalin	1175,64 „
1,1340 g Zitronensäure liefern . . .	2557,60 kal.
1,0000 g „ „	2255,40 „

Die Brennwärme eines Moleküls wasserhaltiger Zitronensäure (210) beträgt: $2255{,}4 \times 210 = 473{,}627$ Kal.

Verbrennung von Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$
(Berthelot)

1.	Gewicht des angewandten Dichlorbenzols .	0,7404 g
2.	Gewicht des Kampfers	0,3823 g
3.	Temperaturerhöhung des Kalorimeters . .	2,873⁰
4.	Korrektur für Abkühlung	0,036⁰
5.	Wahre Temperaturerhöhung	2,909⁰
	Wasserwert des Apparates	2437,3
	Gesamtwärme	7092,5 kal.
	Menge des oxydierten As_2O_3	0,312 g
	Menge des gebundenen Sauerstoffs . . .	0,050 g
	Menge der gebildeten Salpetersäure . . .	0,132 g

Mit Hilfe dieser Zahlen erhält man folgende Wärmewerte:

Brennwärme des Eisens	22,4 kal.
„ „ Kampfers	3550,8 „
Oxydationswärme $As_2O_3 + O_2$	123,0 „
Bildungs- und Lösungswärme der Salpetersäure	30,0 „
	3726,2 kal.

Zieht man diese Zahl von 7092,5 ab, so erhält man die Wärmemenge von 3366,3 kal. für 0,7404 g Substanz und für 1 g Dichlorbenzol 4546,1 kal.

Die Brennwärme einer Grammolekel (147 g) Dichlorbenzol ist bei konstantem Volumen 667,7 Kal., berechnet nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4Cl_2 \text{ krist.} + \frac{13}{2} O_2 + \text{Wasser} = 6\,CO_2 + H_2O + 2\,HCl$$

und bei konstantem Druck 668 Kal.

Wasserwert des Apparates

Unter Wasserwert des Apparates versteht man diejenige Menge Wärme, um die sich das Kalorimeter mit allen zugehörigen Teilen — Bombe, Rührer, Thermometer — bei der Verbrennung erhöht, ausgedrückt in äquivalenter Menge Wasser. Auf eine genaue Ermittlung dieser Konstante ist besonderes Gewicht zu legen, da sich sonst ein hier gemachter Fehler durch alle Bestimmungen zieht.

Zur Bestimmung des Wasserwertes der Bombe kann man sich verschiedener Methoden bedienen.

Am einfachsten gelangt man zum Ziel, wenn man den Wasserwert der Bombe aus den genau bekannten Gewichten der verschiedenen Teile der Bombe berechnet. Die Genauigkeit der Resultate hängt von der Genauigkeit der Wägungen der verschiedenen Bombenteile, sowie der Bestimmung der spezifischen Wärme des Stahls und Platins ab, aus denen die Bombe hergestellt ist. Da aber die spezifische Wärme des Stahls (und des Eisens) von der schwankenden Zusammensetzung desselben, sowie von der Temperatur abhängt, so müssen Bestimmungen an einem Muster des Stahles vorgenommen werden, das zur Anfertigung der Bombe verwendet werde. Die Summe der Wasserwerte der verschiedenen Bombenteile gibt den Wasserwert des ganzen Instruments.

Nach einer anderen Methode ermittelt man den Wasserwert der Bombe in der Weise, daß man in der Bombe zwei verschiedene Gewichtsmengen einer Substanz z. B. Naphthalin, von denen die eine die doppelte oder dreifache der anderen ist, wobei man für jeden Versuch auch verschiedene Mengen Kalorimeterwasser nimmt, z. B. 1500 g und 2000 g. Aus den Wärmemengen dieser zwei Versuche erhält man zwei Gleichungen, aus denen der Wasserwert der Bombe sich leicht berechnen läßt. Es sei K die Summe der Wasserwerte des Kalorimeters, des Thermometers, des Rührers, des Sauerstoffs usw.; M, M′ die Gewichte des Kalorimeterwassers, die bei beiden Versuchen angewandt wurden, ferner bedeuten p, p′ die Gewichte der bei beiden Versuchen zur Verbrennung gelangten Substanz, $\Delta\tau$, $\Delta'\tau$ die entsprechenden Temperaturerhöhungen und x den Wasserwert der Bombe, so berechnet man die entwickelte Wärmemenge im ersten Versuch: $(M + K + x)\,\Delta\tau$

und im zweiten Versuch:

$$(M' + K + x)\,\Delta'\tau.$$

Da aber diese Wärmemengen den Gewichten p, p′ der verbrannten Substanz proportional sind, so ergibt sich das Verhältnis

$$\frac{(M + K + x)\,\Delta\tau}{(M' + K + x)\,\Delta'\tau} = \frac{p}{p'},$$

aus dem sich x oder $K + x$ bestimmen läßt.

Berthelot zieht vor, den Wasserwert der Bombe nach der Mischungsmethode zu bestimmen. Er bringt eine gewisse Menge

Wasser von 60° in das Kalorimeter. Dieses Wasser gießt er in eine Platinflasche, die zur Bestimmung der spezifischen Wärme benutzt wird, und beobachtet seine Temperatur an einem in die Flasche eingetauchten Thermometer. Das Wasser kann entweder unmittelbar in das Kalorimeter ausgegossen werden oder die geöffnete Flasche wird in das Kalorimeterwasser gestellt und mittels eines an ihrem Boden befestigten Platindrahtes umgekehrt. Der Versuch wird zuerst ohne Bombe ausgeführt, dann mit der Bombe, indem man diese in das Kalorimeterwasser bringt, das erwärmte Wasser hinzufügt und die Temperatur abliest. Aus der Differenz der Temperaturerhöhungen in beiden Fällen wird der Wasserwert der Bombe bestimmt. Diese Methode gibt sehr genaue Resultate. Berthelot kontrollierte die Genauigkeit dieser Methode, indem er den Wasserwert einer Bombe nach dieser Methode und aus der spezifischen Wärme bestimmte und die Werte 354,7 resp. 355,4 findet.

In derselben Weise wird der Wasserwert des Kalorimeters, des Rührers und des Thermometers bestimmt.

In folgender Tabelle gibt Berthelot eine Zusammenstellung verschiedener Wasserwerte einer seiner Bomben, die mittels folgender spezifischer Wärmen berechnet sind: Stahl 0,1097 zwischen 8 und 12°; Platin 0,0324; Messing 0,093.

	Stahl		Platin		Messing	
	Gewicht g	Wasserwert	Gewicht g	Wasserwert	Gewicht g	Wasserwert
Tiegel	1709,7	187,6	728,8	23,63	—	—
Deckel	221,2	24,28	528,8	17,15	—	—
Ventilschraube . .	11,7	1,28	—	—	20,0	1,86
Schraube des Kegels und Zünder . .	—	—	—	—	3,97	0,37
Vorrichtung zum Halten u. Entflammen der Substanz	—	—	33,0	1,07	—	—
Stahldeckel . . .	802,7	88,08	—	—	—	—
Beweglicher Fuß der Bombe . .	—	—	—	—	108,9	10,13

	Gewicht g	Wasserwert
Stahl	2745,3	301,24
Platin	1290,6	41,85
Messing	132,9	12,36
Gewicht der Bombe	4168,8	355,45

Endlich ist noch zu berücksichtigen, daß die Bombe bei den Verbrennungen mit Sauerstoff von 25 Atm. Druck gefüllt zur Verwendung kommt. Wenn z. B. der komprimierte Sauerstoff unter gewöhnlichem Druck ein Volumen von etwa 8 l hätte, wofür 10 g gesetzt werden kann, und da die spezif. Wärme des Sauerstoffs nach Regnault = 0,21751 ist, so beträgt der Wasserwert desselben 2,18 g. Der Gesamtwasserwert des Apparates ist:

Kalorimetergefäß	29,27 g
Rührwerk	6,92 g
Thermometer	1,60 g
Bombe	355,45 g
Sauerstoff	2,18 g
	395,42 g

Diese Summe muß zu dem Gewicht des Kalorimeterwassers addiert werden, dessen Menge ausreichen muß, um die Bombe bis dicht unter die Handhabe der Verschlußschraube in das Wasser eintauchen zu lassen, je nach der Höhe des beweglichen Fußes, zwischen 1600 und 2000 g.

Viel einfacher und bequemer gestaltet sich die Methode, nach der eine bekannte Menge irgend einer chemisch reinen Verbindung, deren Wärmewert genau ermittelt ist, verbrannt und aus dem Temperaturzuwachs, den das Wasser erfährt, der Wasserwert des Apparates abgeleitet wird. Dieses Verfahren bietet noch den Vorzug, daß man den Wasserwert unmittelbar in einer Operation und unter gleichbleibenden Bedingungen wie beim späteren Arbeiten bestimmt.

Folgende Verbindungen sind leicht rein zu erhalten:

Rohrzucker	3986,0	kal.	pro	g
Salizylsäure	5269,2	„	„	„
Phtalsäureanhydrid	5299,6	„	„	„
Hippursäure	5668,2	„	„	„
Benzoesäure	6322,1	„	„	„
Benzoin	7883,4	„	„	„
Kampher	9291,6	„	„	„

Der Wasserwert des Apparates wird nach folgender Formel berechnet:

$$Q = \frac{W}{t} - a,$$

worin W die gesamt erzeugte Wärmemenge, t die beobachtete Temperaturerhöhung des Apparates samt seiner Wasserfüllung und a die im Kalorimeter angewandte Wassermenge.

$\frac{W}{t}$ entspricht der Zahl von Kalorien, die dem Apparate, samt der Wasserfüllung, zugeführt werden muß, um diesen um 1° zu erwärmen, und das ist sein Wasserwert. Der Wasserwert des leeren Apparates wird erhalten, wenn man die Menge des im Kalorimeter befindlichen Wassers abzieht: $\frac{W}{t} - a$.

Hat man z. B. 0,6775 g Hippursäure verbrannt, in das Kalorimeter 2200 g Wasser eingefüllt und ist die beobachtete Temperaturerhöhung 1,5392 ° C, so ergibt sich:

Verbrennungswärme der Hippursäure: 0,6675 × 5668,2 =	3840,20 kal.
Eisendraht	14,56
Salpetersäure	16,64
Gesamt erzeugte Wärmemenge	3871,40 kal.
Pro 1 ° erzeugte Wärmemenge	2515,00 kal.
Angewandte Wassermenge .	2200 g
Wasserwert des Apparates .	315 g

$$Q = \frac{3871,40}{1,5392} - 2300 = 315$$

Man verbrennt auf solche Weise drei bis vier verschiedene Verbindungen und nimmt bei guter Übereinstimmung das Mittel.

Neuerdings haben Jäger und Steinwehr[1]) den Vorschlag gemacht, den Wasserwert des Apparates in der Weise zu bestimmen, daß man der Bombe und dadurch auch dem Kalorimeterwasser eine bestimmte Wärmemenge zuführt und die Temperaturerhöhung beobachtet. Dies erreicht man am zweckmäßigsten mittels des elektrischen Stromes, der während einer genau gemessenen Zeit durch eine um die Bombe gewickelte, aus einem sehr dünnen und nur wenige Millimeter breiten Konstantanstreifen bestehenden Spule läuft und sie erwärmt. Aus der Stärke, Spannung und Zeitdauer des Stromes, sowie aus dem vorher genau festgestellten Widerstand des Konstantanstreifens wird die auf diese Weise zugeführte Wärmemenge berechnet.

10. Adiabatisches Kalorimeter

Um alle Korrektionen für zufällige Wärmeverluste und für die Trägheit des Thermometers vermeiden zu können, sind adiabatische kalorimetrische Verfahren vorgeschlagen worden.

a) Das adiabatische Kalorimeter von Richards, Henderson und Frevert.

Das Prinzip des von Richards, Henderson und Forbes[2]) beruht darauf, daß man die Temperatur der Umgebung des reagierenden Systems mit gleicher Geschwindigkeit und in gleichem Grade ändert,

[1]) Jäger und Steinwehr, Bestimmung des Wasserwertes eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten. Verhandl. d. Deutschen physik. Ges. 5, 50 (1903).

[2]) Richards, Henderson und Forbes, Elimination von thermometr. Nachwirkung und zufälligen Wärmeverlusten in d. Kalorimeter. Zeitschr. physik. Chem. 52, 551 (1905).

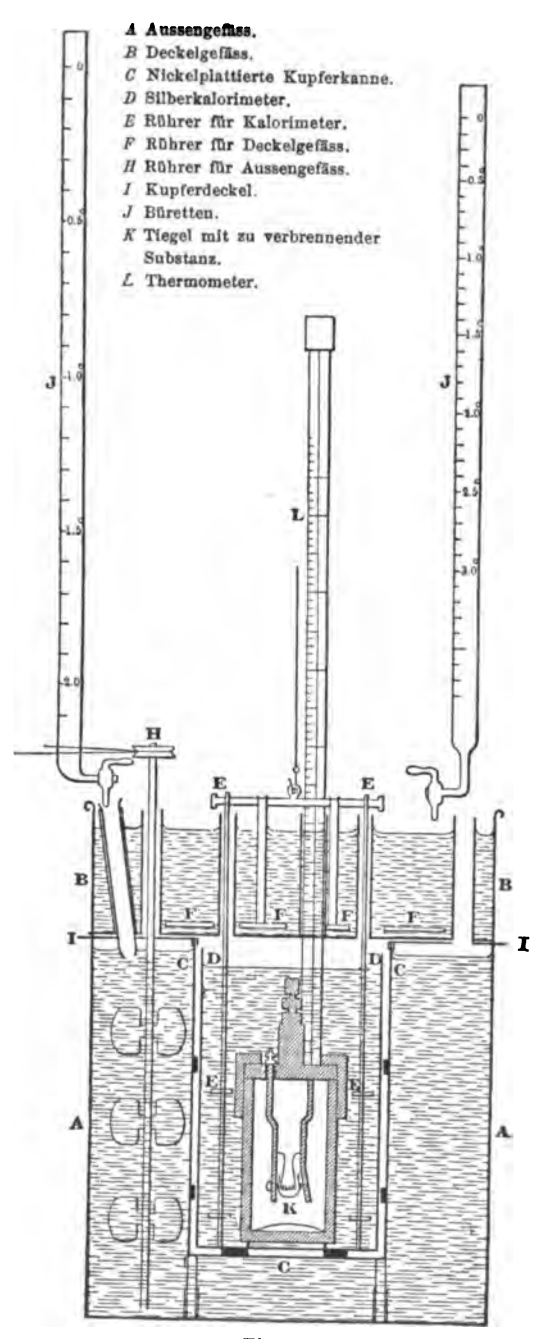


Fig. 34.
Adiabatisches Kalorimeter von Richards, Henderson und Frevert.

wie die Temperatur im Kalorimeter selbst sich ändert. Man erreicht dies dadurch, daß man das Kalorimeter mit Gefäßen umgibt, in denen eine geeignete Wärmereaktion derartig sich entwickelt, daß den erwähnten Bedingungen Genüge geleistet wird. Als leicht regulierbare und für diese Zwecke sehr geeignete Reaktion wird die Neutralisation von Natronhydrat mit konzentrierter Schwefelsäure gewählt.

Das von Richards, Henderson und Frevert[1]) für ihre Untersuchungen benutzte Kalorimeter ist in Fig. 34 abgebildet.

Das Außengefäß A und das Deckelglas B, die die alkalische Lösung enthalten, sind aus Kupferblech gefertigt. Besonders muß Sorge dafür getragen werden, daß die Verbindungsstellen gut verlötet sind, da sonst sehr unangenehme Undichtigkeiten entstehen können. Das innere Gefäß C, das zum Schutz des Kalorimeters gegen die umgebende alkalische Lösung dient, besteht aus einem starken nickelplattierten, im Inneren gut polierten Kupferbecher und ist mehrere Zoll über dem Boden im äußeren Gefäß so befestigt, daß die Flüssigkeit frei unten durch kom-

[1]) Richards, Henderson und Frevert, Adiabatische Bestimmung d. Verbrennungswärmen organ. Substanzen. Zeitschr. physik. Chemie, 59, 532 (1907).

munizieren kann. In dieses Gefäß stellt man auf mehreren Stückchen Kork das silberne, 1357 g schwere Kalorimeter D, so daß dieses durch einen Luftraum von etwa 2 mm von der polierten Nickeloberfläche getrennt wird. Der Rührer E aus Argentan, der aus zwei durchlochten an senkrechten Drahtstücken befestigten Ringen besteht, wird durch einen Elektromotor mit Schneckenradgetriebe mit vollkommen gleichmäßiger Geschwindigkeit auf und ab bewegt.

Die Temperatur des Deckels wie die im Außenmantel wird durch Hinzufügen von Säure zur alkalischen Flüssigkeit verändert, so daß mit der Wirkung der Verbrennungswärme gleicher Schritt gehalten wird. Zugleich mit dem Rührer im Kalorimeter wird durch denselben Motor ein großer drehbarer, durchlöcherter Kupferring F angetrieben, der die Flüssigkeit im Deckel rührt. Damit die Temperaturänderung des Außenmantels so nahe wie möglich der Temperaturänderung des Kalorimeters folgen kann, muß die durch die Reaktion der Säure und Alkali erzeugte Wärme im Außenmantel gleichmäßig und schnell verteilt werden, und dies erreicht man dadurch, daß man die Säure in die alkalische Lösung in unmittelbarer Nähe eines sehr kräftigen mittels eines Elektromotors betriebenen Drehrührers H eintreten läßt, der die Lösung nach unten und gleichzeitig um das Gefäß herum treibt. Der Deckel J aus Kupferblech verhindert ein Überspritzen in das Kalorimeter oder in den das Kalorimeter umgebenden Luftraum. Die Säure läßt man aus Büretten J zufließen, die nicht nach Kubikzentimetern, sondern nach Zehnteltemperaturgraden kalibriert sind, d. h. die Menge Säure, die nötig ist, jedes der äußeren Systeme um $^1/_{10}$ ° zu erhöhen, wird durch Versuch bestimmt und die Büretten dementsprechend mit Teilstrichen versehen.

Die zu diesen Zwecken benutzte Bombe ist von innen und außen mit Platin stark belegt. Alle Teile im Inneren der Bombe sind aus Platin, mit Ausnahme der Bleidichtung. Um eine Oxydation des Bleies zu vermeiden, empfiehlt es sich, den Bleistreifen mit Gold zu überziehen, und dies erreicht man am besten in der Weise, daß man zunächst in der Mitte der Dichtung durch Aufschrauben des Deckels eine Vertiefung macht und die Seiten herausdrückt. Hierauf wird an der inneren Kante etwas Blei weggeschnitten, dann um die Kante herum kleine Streifen Blattgold eingesetzt und der Deckel wieder mehreremal aufgeschraubt, wodurch das überstehende Gold über das Blei zurückgebogen wird und sich ein Überzug bildet.

Ausführung einer Verbrennung.

Die im Mantel und im Deckel enthaltene alkalische Flüssigkeit wird auf eine Temperatur gebracht, die um etwas niedriger ist als die Zimmertemperatur. Hierauf wird die mit der zu verbrennenden Substanz beschickte und mit Sauerstoff unter einem Druck von 35 Atm. gefüllte Bombe in das Silberkalorimeter vorsichtig gestellt und die Verbindungen hergestellt, durch die der elektrische Strom zugeführt wird. Das Wasser

für das Kalorimeter (20 °) wird in einer geeichten Flasche ausgemessen und in dieses bei der ungefähr gewünschten Temperatur eingegossen. Nun setzt man den mit verdünnter Natronlösung gefüllten Deckel auf, stellt seine Temperatur auf die des Kalorimeters ein, klemmt Thermometer und Büretten fest und bringt die Rührer in Bewegung. Die Temperaturen beider Systeme werden mittels 0,01 ° Thermometer abgelesen. Sollte sich ein kleiner Unterschied zwischen den Temperaturen des Kalorimeters und der Umhüllungen zeigen, so wird die Temperatur letzterer durch Eintragen von etwas Eis oder heißes Wasser oder Säure ausgeglichen, bis der ganze Apparat bis auf einige Hundertstelgrade dieselbe Temperatur aufweist. Die Messungen werden zwischen 20 und 25 ° ausgeführt. Die Ablesungen finden jede Minute oder alle zwei Minuten an dem genauen Fuessschen Thermometer unter Anwendung eines elektrischen Schüttlers statt, um die durch Reibung des Quecksilberfadens entstehenden Fehler zu vermeiden. Zeigt die Temperatur im Kalorimeter Konstanz an, zündet man die Substanz mittels des elektrischen Stromes, wobei die Temperatur nach einigen Sekunden im Kalorimeter zu steigen beginnt, und die Temperaturänderung wird im äußeren System durch Hinzufügen konzentrierter Schwefelsäure aus den Büretten reguliert. Um Temperaturverzögerung zu kompensieren und eine gleichmäßige Verteilung der Wärme im Mantel zu ermöglichen, wird die Temperatur des Außensystems während der ersten Minute etwa 0,1 bis 0,05 ° über der Temperatur des Kalorimeters gehalten. In etwa 4—5 Minuten erreicht die Temperatur den maximalen Stand und das Thermometer gibt konstante Ablesungen.

Im übrigen verfährt man wie gewöhnlich.

Beispiel einer Verbrennung.

Die zu verbrennende Substanz . . . 1,5270 g Rohrzucker.

Zeit	Thermometerangabe im Kalorimeter	
3 Uhr 03 Min.	1,495 °	Temperatur des Mantels = 1,50 °
3 „ 05 „	1,496 °	Temperatur des Deckels = 1,50 °
3 „ 06 „	1,496 °	
3 „ 07 „	1,496 °	
3 „ 08 „	1,496 °	

Die Substanz wurde um 3 Uhr 8 Min. bis 3 Uhr 10 Min. gezündet und die Temperatur des Mantels und Deckels mit der rasch ansteigenden Temperatur des Kalorimeters gleichgehalten.

Zeit	Thermometerangabe im Kalorimeter	
3 Uhr 10 Min.	3,050 °	Temperatur des Mantels = 3,11 °
3 „ 11 „	3,108 °	Temperatur des Deckels = 3,19 °
3 „ 12 „	3,116 °	
3 „ 13 „	3,117 °	

Zeit	Thermometerangabe im Kalorimeter	
3 Uhr 14 Min.	3,117°	
3 „ 15 „	3,117°	Temperatur des Mantels = 3,11°
3 „ 16 „	3,117°	Temperatur des Deckels = 3,19°
3 „ 17 „	3,117°	

Der beobachtete Temperaturanstieg war 3,117—1,496 = 1,621°.

15 cm Eisendraht fordern eine Korrektion von	— 0,015°
4,1 cm³ Natriumhydratlösung auf Salpetersäure berechnet, fordern eine Korrektion von	— 0,003°
Die Korrektion für die Eichung des Thermometers beträgt	+ 0,001°
in Summa	— 0,017°

Die korrigierte Temperatursteigerung beträgt:
1,621 — 0,017 = 1,604° = 1,050° pro Gramm Rohrzucker.

b) Adiabatisches Kalorimeter von J. Benedikt und H. Higgins

Um die Wirkung der Wärmeverluste und der Trägheit des Thermometers auf das Ergebnis der kalorimetrischen Verbrennungen auszuschalten, betraten J. Benedikt und H. Higgins[1]) einen anderen Weg, indem sie zur Regulierung der Temperatur des ganzen kalorimetrischen Systems die elektrische Heizung wählten. Zu diesem Zweck haben sie folgenden Apparat konstruiert, der in Fig. 35 abgebildet ist.

Das Kalorimeter

Das Kalorimeter besteht aus einem mit Nickel plattierten Messinggefäß von 24 cm Höhe und 13 cm im Durchmesser (13 mm höher als die Bombe), das auf drei Holzgummilagern D in einem zweiten Gefäß steht, so daß sich zwischen den Gefäßen ein Luftraum von 13 mm bildet. Der Rührer besteht aus zwei flachen perforierten Messingringen, die durch mehrere Messingstäbe von 10 cm Länge zusammengehalten werden. Zwei Stäbe C und C_1 verbinden den Rührer mit dem Rührwerk; beide haben Messinggelenke, um dem Rührer möglichst freie Bewegung zu gestatten; sie sind aus Hartgummi, um Wärmeleitung vom Kalorimeter aus zu verhindern.

Um zu verhindern, daß das Kalorimetersystem an die Umgebung Wärme abgibt, ist es von einer Wasserhülle E umgeben, die mit dem Kalorimeter auf gleicher Temperatur erhalten wird. Die Hülle besteht aus zwei mit Nickel plattierten Messinggefäßen, deren kleineres (30,5 cm hoch und 15,3 cm im Durchmesser) so in das größere (35 cm hoch und 19 cm im Durchmesser) hineinpaßt, daß sich zwischen beiden ein kreisförmiger Raum von 17 mm bleibt. An zwei entgegengesetzten Stellen

[1]) J. Benedikt und H. Higgins, An adiabatic calorimeter for use with the calorimetric bomb. Journ. Amer. Chem. Sol. 32, 461 (1910).

des äußeren Gefäßes sind zwei Messingröhren angebracht, von denen eine zur Aufnahme des Thermometers F dient, die andere zur Befestigung des Turbinen-Rührers H. Der kreisförmige Raum wird mit etwa 3500 cm^3

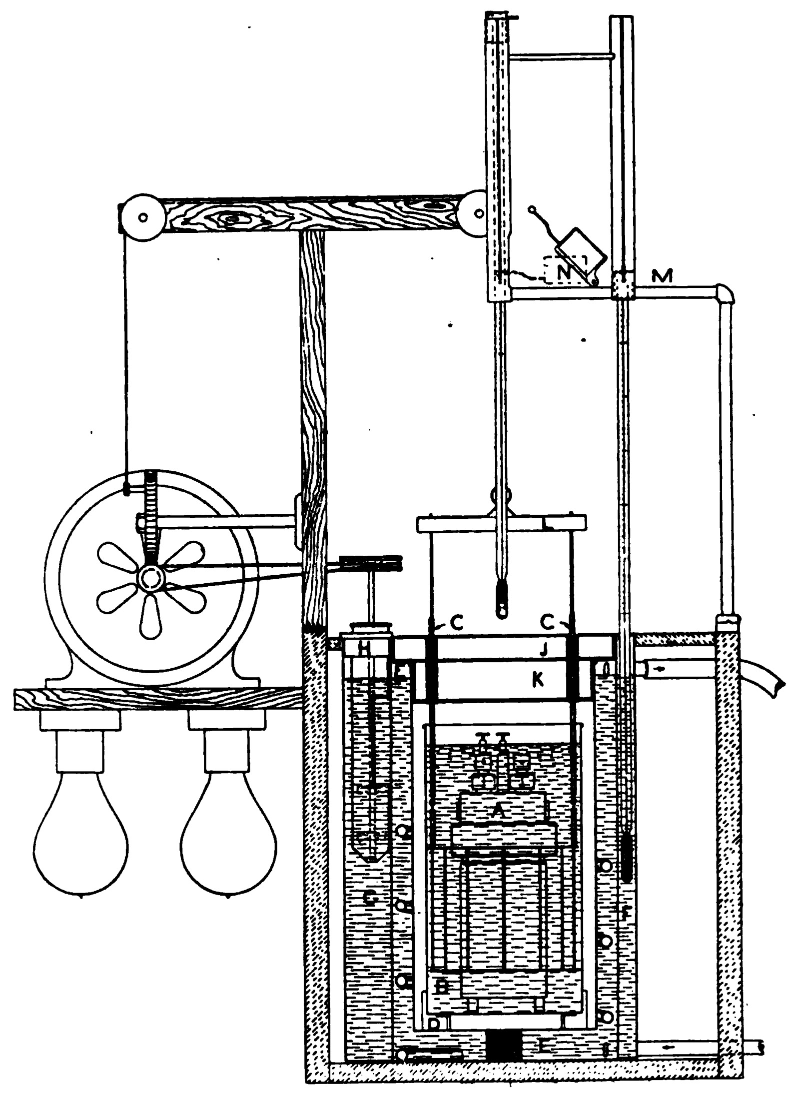


Fig. 35.
Adiabatisches Kalorimeter von Benedikt und Higgins.

Wasser gefüllt, das erhitzt resp. abgekühlt wird, um mit der Temperatur des Kalorimeterwassers übereinzustimmen. Zur Erwärmung wird der elektrische Heizkolben, Simplex, von kegelförmiger Gestalt in das Wasser getaucht (6,8 amp. 750 watt); zum Abkühlen wird gewöhnliches kaltes

Leitungswasser durch eine kleine Röhre am Boden des äußeren Gefäßes eingelassen, während das überschüssige Wasser in der Hülle einfach überfließt. Eine Temperaturerhöhung um 2 ° läßt sich in drei Minuten erreichen, indem man den Strom 50 Sekunden lang durch den Heizkolben schickt. Die Abkühlung findet noch rascher statt.

Gegen Wärmeabgabe nach oben ist das Kalorimeter durch einen Deckel geschützt, der 13 mm von der Oberseite des Kalorimetergefäßes entfernt ist und aus zwei toten Lufträumen J und K besteht, die durch eine Asbestplatte voneinander getrennt sind. Die Wände des unteren Raumes K sind aus Metall, um die Wärme aus der Wasserumhüllung zu leiten (somit auch die Wärme des Kalorimeters), anstatt die Wärme aus der Zimmerluft. Der obere Teil des Deckels ist aus nicht leitendem Material — Fiber und Asbest, wobei darüber sich eine größere Schicht von Fiber befindet; der Boden des Deckels ist mit einem weichen Gummilager ausgelegt. Drei Hartgummiröhren im Deckel dienen zur Durchführung des Rührers und Thermometers, während die Zündungsdrähte durch eine kleine Spalte an der Seite gehen.

Hilfs-Apparate.

Die Gefäße befinden sich in einem Holzgefäß, das gleichzeitig als Stütze dient und äußere Wärmeeinflüsse verhindert. Das Wassergefäß ist mit einem Hahn zum Ablassen des Wassers versehen. Die Rührer werden durch einen Motor in Bewegung gesetzt. Der äußere Rührer ist mit dem Motorkolben direkt durch eine Schnur verbunden und macht ungefähr 750 Umdrehungen in der Minute. Der innere Rührer macht 44 Auf- und Abwärtsbewegungen in der Minute und zwar mittels einer Übertragung, die direkt mit der Armatur des Motors verbunden ist. Diese Übertragung ist mit dem Rührer durch eine Schnur verbunden, die über einen Flaschenzug an der Rückwand des Apparates nach einem Querbalken mit Feder verläuft.

Die Thermometer werden durch eine besondere Stütze gehalten, die aus zwei Messingstäben für je ein Thermometer besteht. Jedes Thermometer ist mit einem Handgriff versehen, der dicht in die Röhre hineinpaßt; beim Senken ruht der Handgriff in einem Schlitz, beim Heben wird er um 90 ° gedreht und ruht dann in einer Einkerbung. Der ganze Stützapparat kann zur Seite gedreht werden; vor dem Gebrauch dreht man die Thermometer in die ursprüngliche Lage, wobei sie sich automatisch über den entsprechenden Öffnungen im Deckel einstellen. Benutzt werden zwei Beckmannsche Thermometer, die bis auf 0,001 ° abzulesen gestatten. Zum Klopfen des Quecksilberfadens dient der Hammer einer kleinen elektrischen Glocke N, der an der Thermometerstütze befestigt ist.

Die Substanz in der Bombe wird durch einen Strom von 110 Volt verbrannt, der 32 c. p. Lampen in paralleler Schaltung durchläuft; die Lampen sind in einem Behälter unter dem Apparat angebracht. Die

Drähte werden angeschlossen, bevor die Bombe eingesenkt wird, und dann erst mit dem Schalter verbunden, der sich vorn am Apparat befindet.

Ausführung einer Verbrennung

Man erwärmt das Kalorimeterwasser bis auf 2^0 unterhalb der Zimmertemperatur, da man auf einen Temperaturanstieg von 2^0 rechnet und die Endtemperatur ungefähr wie die des Zimmers sein soll. Hierauf wird das Kalorimetergefäß mit dem Wasser gewogen und samt Rührer in den Mantel eingesenkt. Die mit der zu verbrennenden Substanz beschickte und mit 25 Atmosphären Sauerstoff gefüllte Bombe mit den Leitungen wird in das Kalorimetergefäß gebracht, der Deckel aufgelegt, die Thermometer zurechtgerückt und die Rührer in Bewegung gesetzt. Mittels des elektrischen Heizkolbens und der Kühlung wird die Temperatur des Wassermantels auf etwa 0,1^0 niedriger als die Temperatur des Kalorimetersystems gebracht, das man leicht einige Minuten auf einer konstanten Temperatur innerhalb 0,001^0 erhalten kann. Der Wassermantel soll ein wenig kälter sein, als das Wasser im Kalorimeter, um die geringe Wärmemenge zu kompensieren, die aus dem wärmeren Zimmer wahrscheinlich durch die Röhren in den Deckel gelangt. Ist die Temperatur des Kalorimeterwassers einige Minuten konstant geblieben, so wird der Strom für die Erwärmung des Wassermantels ausgeschaltet und man läßt dann den Strom so lange durch den Heizkolben gehen, bis man das äußere Wasser auf die Temperatur gebracht hat, die man nach der Verbrennung im inneren Wasser erwartet. Die dazu nötige Zeit läßt sich aus der Tatsache berechnen, daß der Heizer in je 25 Sekunden Stromeinwirkung die Temperatur um 1^0 steigert. 45 Sekunden nach Einschalten des Stromes wird die Temperatur wieder abgelesen und die Substanz verbrannt. Die Erwärmung des Wassermantels beginnt vor der Verbrennung, da der Heizkolben etwas langsam arbeitet. Während der 45 Sekunden, die der Strom vor der Verbrennung eingeschaltet ist, zeigt die Temperaturerhöhung des äußeren Wassers ungefähr 0,2^0, woraus hervorgeht, daß fast gar kein Wärmeaustausch stattfindet, aber nach einer Minute wird die Temperaturerhöhung erheblich beschleunigt und die Temperatur des Kalorimeters und des Mantels steigen ungefähr mit der gleichen Geschwindigkeit. Nach der Verbrennung beobachtet man die Thermometer sehr genau und, wenn die Temperatur des Mantels nicht der des Kalorimeters gleich ist, wird das Mantelwasser durch den elektrischen Heizkolben erwärmt, resp. durch Kühlwasser abgekühlt. Da aber bei einem sorgfältigen Innehalten der Zeit bei der Erwärmung am Anfang des Versuches die Temperaturen reguliert werden, so ist gewöhnlich ein Ausgleich der Temperatur kaum nötig. Die Temperatur wird von Minute zu Minute abgelesen; drei oder vier Minuten nach der Verbrennung erreicht das Thermometer im Kalorimeterwasser ein Maximum, das beliebig lange konstant bleibt.

Berechnung.

Subtrahiert man die konstante Anfangstemperatur des Kalorimeter-Systems von der konstanten Endtemperatur unter Berücksichtigung der Thermometerkorrektion, so erhält man den Gesamttemperaturanstieg des ganzen Systems. Diese Zahl, multipliziert mit dem Gewicht des Wassers (Plus dem Wasserwert des Apparates) gibt die Menge der frei gewordenen Wärme an. Davon wird die aus der Verbrennung (elektrische Energie und Verbrennung des Eisendrahtes) und aus der Bildung von HNO_3 resultierende Wärmemenge subtrahiert. Die Differenz, dividiert durch das Gewicht der angewandten Substanz, gibt die Zahl der Kalorien pro Gramm Substanz.

Beispiel einer Verbrennung.

Rohrzucker.

Angewandte Substanz	1,2905 g
Gewicht des Wassers im Kalorimeter	2125,8
Wasserwert der Bombe	374,2
	2500,0

Zeit	Temperatur des Kalorimeterwassers	Temperatur des Mantelwassers	
3,30	18,430 °	18,36 °	
3,31	18,430	18,38	
3,32	18,430	18,38	
3,33	18,430	18,66	Zündung
3,34	19,200	19,60	
3,35	20,420	20,33	
3,36	20,478	20,45	
3,37	20,479	20,46	
3,38	20,479	20,49	

Endtemperatur	20,479 °
Anfangstemperatur	18,430
	2,049 °
Thermometerkorrektion .	+ 0,008
Gesamtanstieg	2,057 °

2,057 × 2500. . . . . . . = 5143 kal.
5143 — 35 (Eisen + HNO_3) = 5108 kal.
5108 ÷ 1,2905 . . . . . . = 3958 kal. pro Gramm.

11. Elementaranalyse mittels der Berthelotschen Bombe.

Berthelot[1]) hat darauf hingewiesen, daß mit der Bombe auch Elementaranalysen ausgeführt werden können, die in bezug auf Genauigkeit den Elementaranalysen im Verbrennungsrohr nicht nachstehen, sogar, was den Wasserstoffgehalt betrifft, bedeutend sicherer sind. Besonders geeignet erscheint dieses Verfahren für die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in der Kohle, denn es bleiben leicht bei der Verbrennung im offenen mit Bleichromat und Kupferoxyd gefüllten Rohr im Sauerstoffstrom unvollständig verbrannte Gase zurück.

Berthelot verfährt in der Weise, daß er die Bombe mittels eines Dreiwegehahnes einerseits mit einer Quecksilberpumpe, anderseits mit dem gewöhnlichen System von Absorptionsröhren für die Elementaranalyse verbindet. Nun öffnet man vorsichtig das Schraubenventil der Bombe und läßt die Gase durch die Absorptionsröhren langsam gehen, so daß man die Blasen zählen kann, wie bei der Elementaranalyse. Wird der Druck in der Bombe gleich dem atmosphärischen, so tritt kein Gas mehr aus, und man muß das in der Bombe zurückgebliebene Gas auspumpen. Man schließt das Schraubenventil, unterbricht durch Verstellen des Dreiwegehahnes die Verbindung mit den Absorptionsröhren und stellt zugleich eine Verbindung mit der Pumpe her. Nun öffnet man das Schraubenventil und saugt die Gase in den Rezipienten der Pumpe. Die im Rezipienten gesammelten Gase werden nach und nach aus demselben herausgedrückt und durch die oben erwähnten Absorptionsröhren langsam durchgelassen; diese Operation wiederholt man drei- bis viermal. Zur Entfernung der letzten Spuren von Gasen, die in der Bombe noch geblieben sind, wird letztere mit kohlensäurefreier Luft ausgespült, und man wiederholt mit dem neuen auf diese Weise erhaltenen Gasgemisch dieselben Operationen vier- bis fünfmal, bis in der Bombe keine wägbare Menge Kohlensäure zurückbleibt. Hierauf werden die Verbindungen gelöst, die Absorptionsapparate gewogen, dann mit der Bombe wieder verbunden und, nachdem die Bombe etwa zweimal ausgespült worden war, wieder gewogen bis zur Gewichtskonstanz.

Das von W. Hempel[2]) ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Schwefels und der Halogene besteht darin, daß die zu untersuchende Substanz in einer möglichst leichten und kleinen Bombe verbrannt wird, die gebildete Kohlensäure und Wasser gewogen wird, wobei man das Wasser teils in der Bombe, teils in einem Chlorkalziumrohr wägt. Etwa gebildete Schwefelsäure und die Halogene werden in der wässerigen Lösung bestimmt.

[1]) Berthelot, Sur une nouvelle methode d'analyse organique. Compt. rend. 1892, 317.

[2]) W. Hempel, Die Elementaranalyse unter Druck in der Autoklave. Chem. Ber. 30, 202 (1897).



Die zu diesem Zwecke konstruierte Bombe ist bereits beschrieben worden (s. S. 54, Fig. 24).

Der Absorptionsapparat (Fig. 36) besteht aus einem Chlorkalziumrohr, einem Natronkalkrohr und einem Sicherheitsrohr, das mit Chlorkalzium gefüllt ist, um den Zutritt von Feuchtigkeit in das Natronkalkrohr zu verhindern. Das Chlorkalziumrohr besteht aus einem Doppelkugelapparat $\alpha\ \beta$, in den man eine ganz geringe Menge konzentrierter Schwefelsäure bringt, so daß diese im Rohre einen Faden von etwa 5 mm Länge bildet, und dem eigentlichen Chlorkalziumrohr B, das man mit ausgesiebtem Chlorkalzium füllt. Das Natronkalkrohr wird an Stelle des gebräuchlichen Kaliapparates angewandt, da dieses ein intensiveres Evakuieren der Bombe ermöglicht, was zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure sehr zweckmäßig ist. Hempel empfiehlt, auf die Anwendung eines guten Natronkalkes besonderes Gewicht zu legen. Er hält es für

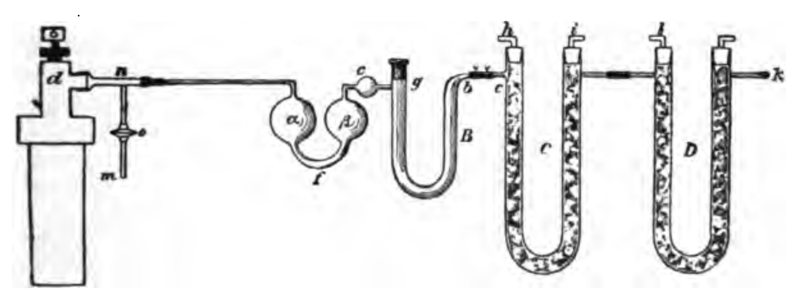


Fig. 36.
Der Hempelsche Absorptionsapparat.

zweckmäßig, den Natronkalk in einer eisernen Schale über freiem Kohlenfeuer in dem geöffneten Ringeinsatz eines gewöhnlichen Ofens zu erhitzen, wobei dafür gesorgt werden muß, daß die Flammengase die Schale nicht umspülen, so daß sie mit dem Natronkalk zusammenkommen.

Die Analyse wird in folgender Weise ausgeführt: Die sorgfältig getrocknete Bombe wird mit der zu untersuchenden Substanz beschickt, indem man die Pastille auf dem Platinlöffel in den Tonzylinder stellt, die Enden des in die Pastille eingepreßten Zwirnfadens um einen zwischen c und b gespannten dünnen Platindraht schlingt, dann zuschraubt und auf einer feinen Wage wägt. Hierauf füllt man die Bombe mit Sauerstoff bis zu einem Druck von 25 Atmosphären und bringt sie dann in den Schutzzylinder. Die Entzündung des Fadens erfolgt durch Glühen des Drahtes mittels eines elektrischen Stromes. Steht eine kleine Tauchbatterie zur Verfügung, so kann man es durch entsprechend geringes, in Vorversuchen ermitteltes Eintauchen so einrichten, daß ein und derselbe Platindraht ohne zu schmelzen für mehrere Versuche verwendet werden kann. Die Überführung der Verbrennungsprodukte aus der Bombe in die Absorptionsrohre erfolgt bei stickstofffreien Körpern nach

einer halben Stunde, bei stickstoffhaltigen und bei allen schwefel- und halogenhaltigen Substanzen dagegen erst nach zwei Stunden, nachdem sich die in Form ganz feinen Flüssigkeitsstaubes in der Bombe schwebenden Säuren abgesetzt haben.

Mittels eines passenden Ansatzstückes wird an die Bombe bei d (Fig. 36) ein gewogenes Chlorkalziumrohr und Natronkalkrohr angeschlossen und das Ventil geöffnet, wobei Blase auf Blase die Absorptionsrohre durchstreicht. Nachdem der Überdruck herausgelassen ist, so wird das Rohr k mit einer gewöhnlichen Wasserluftpumpe verbunden und der größte Teil der Gase aus der Bombe in den Absorptionsapparat übergeführt. Um nun den letzten Rest zu entfernen, schließt man den Hahn l, läßt bei m durch das Dreiwegestück n und durch den Hahn o einen langsamen Strom kohlensäure- und wasserfreier Luft zu und evakuiert dann nochmals. Eine zweimalige Wiederholung dieser Manipulation genügt, um die letzte Spur Kohlensäure aus der Bombe zu entfernen. Hierauf wird der ganze Apparat auseinandergenommen, das Chlorkalziumrohr und Natronkalkrohr gewogen, die Bombe geöffnet, mit Wasser gut ausgespült und durch Titration mit $^{n}/_{100}$-Alkali und Phenolphthalein als Indikator die Menge der gebildeten Salpetersäure, Schwefelsäure usw. bestimmt.

In den meisten Fällen verbrennt die Substanz vollständig, bei sehr schwer brennbaren Körpern bleibt jedoch etwa 1 mg Kohle im Platinlöffel, deren Gewicht man in der Weise bestimmt, daß man den Löffel bei 105° C trocknet, wägt, dann kurze Zeit glüht und wieder wägt.

Bei stickstoffreichen Substanzen empfiehlt es sich, vor der Verbrennung etwa 1,5 g Wasser zu bringen, um die letzte Spur von Salpetersäure zurückzuhalten. Der Schwefel verwandelt sich vollständig in Schwefelsäure.

Die Korrektur für die aus der Verbrennung des Fadens herrührende Kohlensäure und das Wasser wird in der Weise ermittelt, daß man in einem großen Stück Faden von etwa 1 m Länge durch Trocknen bei 105° den Gehalt an hygroskopischem Wasser und durch eine Verbrennung im Platintiegel den Aschengehalt bestimmt; den Rest kann man dann als chemisch reine Zellulose in Rechnung setzen. Da 100 mm dieses Zwirnfadens nur etwa $1^1/_2$ mg wiegt, so kann man, ohne einen meßbaren Fehler zu machen, den Faden bei den Versuchen später nur messen, man erhält so die Gewichte bis auf Hundertstel eines Milligrammes genau.

Hempel bringt folgendes Beispiel einer Berechnung.

Gehalt des Sauerstoffs (der bei einem Druck von 25 Atm. in die Bombe geht) an Kohlensäure	0,0005 g
an Wasser . .	0,0015 g
10 cm Zwirnfaden wiegt	0,0022 g
Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wiegt	0,0031 g
Das bei der Verbrennung gebildete Wasser wiegt . .	0,0013 g

Die durch den Sauerstoff hinzugebrachte Menge Kohlensäure und Wasser dazugerechnet, ergibt 0,0036 g CO_2 und 0,0028 g H_2O.

Analyse einer chemisch reinen Salizylsäure (Hempel).

Gewicht der Salizylsäure	0,2593 g
„ des Fadens	0,0022 g
„ der Bombe + Salizylsäure + Faden	617,1010 g
„ der Bombe nach der Verbrennung	616,9430 g
Gewichtszunahme des Chlorkalziumrohres .	0,0040 g
„ des Natronkalkrohres . .	0,5760 g
Gewicht des Platinlöffels + unverbrannte Kohle	4,5851 g
„ des Platinlöffels	4,5839 g
unverbrannte Kohle	0,0012 g

Zur Titration des gebildeten N_2O_5 wurde angewandt 47 ccm $^n/_{100}$ Alkali, entsprechend 0,0039 g N_2O_5.

Zieht man die aus dem Sauerstoff und von dem Faden stammenden 0,0036 g CO_2 ab, so bildete sich demnach bei der Verbrennung von 0,2593 g Salizylsäure 0,5724 g CO_2, entsprechend einem Kohlenstoffgehalt von 60,2 %; addiert man die 0,0012 g unverbrannten Kohlenstoffs hinzu, so erhält man 60,66 % C; theoretisch berechnet: 60,87 %.

Die Menge des aus den 0,2593 g Salizylsäure gebildeten Wassers wird in folgender Weise berechnet.

Gewicht der Bombe + Salizylsäure + Faden	617,1010 g
„ „ „ „	0,2615 g
Gewicht der Bombe	616,8395 g
Gewicht der Bombe nach der Verbrennung, also + Wasser + N_2O_5 . . .	616,9430 g
„ der Bombe	616,8395 g
„ des in der Bombe enthaltenen Wassers und der N_2O_5	0,1035 g
„ des Wassers, das vom Chlorkalziumrohr aufgefangen wurde . . .	0,0040 g
Gesamtwasser + N_2O_5	0,1075 g

Hiervon sind 0,0028 g Wasser von dem Faden stammend und 0,004 g N_2O_5 abzuziehen, und man erhält somit bei der Verbrennung von 0,2593 g Salizylsäure 0,1007 g Wasser, entsprechend 38,9 %; theoretisch berechnete Menge: 39,1 % Wasser.

Kröker[1]) bestimmt das Wasser in den Brennstoffen, indem er diese zuerst in der kalorimetrischen Bombe verbrennt, die Bombe dann mit einem gewogenen Chlorkalziumrohr verbindet, in ein Ölbad stellt, dieses auf 105 ° C erhitzt und durch Einleiten eines trockenen Gasstromes durch das mit dem Platinrohr verbundene Ventil das Wasser in das Chlorkalziumrohr überführt und durch Wägung bestimmt.

[1]) Kröker, Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme der Brennstoffe Zeitschr. f. Zucker. 1896.

Diese Art Bestimmung des Wassers muß deshalb als ungenau angesehen werden, weil sich bei der Verbrennung der schwefel- und stickstoffhaltigen Kohlen Schwefelsäure und Salpetersäure bilden. Es ist unmöglich, ein Gemisch von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser durch einfaches Erhitzen auf 105° und Durchleiten eines Luftstromes so zu trennen, daß nur Wasser überdestilliert, die Schwefelsäure und Salpetersäure wasserfrei zurückbleiben. Um diese Fehler zu beseitigen, schlug Langbein[1]) vor, das in der Bombe gebildete Wasser in einem mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Gläschen zu absorbieren.

Im Hinblick darauf, daß die Hempelsche Bombe für kalorimetrische Zwecke nicht ohne Gefahr zu benutzen ist, daß ferner nur sehr wenig Substanz verbrannt werden kann, da die Bombe bei 25 Atmosphären 800 ccm Sauerstoff faßt, von denen nur 30 % ausgenutzt werden dürfen, konstruierte Langbein[2]) eine mit Platinblech ausgelegte Bombe von 80 ccm Inhalt.

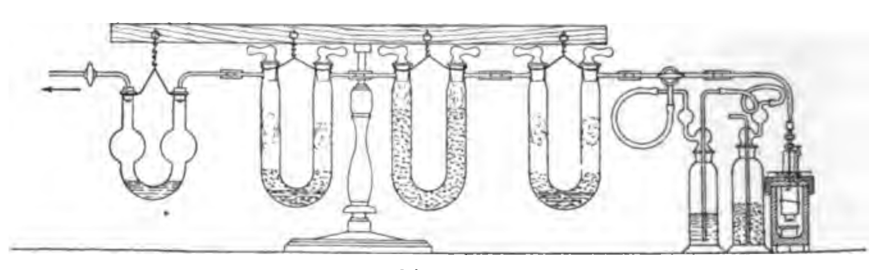


Fig. 37.
Absorptionsapparat nach Langbein.

Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt. Man stellt in die Bombe ein kleines Gläschen mit Phosphorsäureanhydrid zur Absorption des Wassers; nach erfolgter Verbrennung leitet man die Gase durch Absorptionsröhren, die mit Schwefelsäure und Bimstein resp. mit Natronkalk gefüllt sind (Fig. 37). Nachdem der Druck herausgelassen ist, evakuiert man, leitet kohlensäurefreie Luft durch, um alle Kohlensäure zu entfernen, was bei dreimaligem Wiederholen dieser Operation gelingt. Hierauf bringt man die evakuierte Bombe in ein Ölbad von 100° und läßt darin ½ Stunde stehen, worauf man noch einige Male evakuiert, ohne die Absorptionsrohre vorzulegen. Die Hauptmenge der gebildeten Salpetersäure wird durch das Phosphorsäureanhydrid in N_2O_5 verwandelt, das in der Wärme in Untersalpetersäure zerfällt. Der größte Teil der Schwefelsäure und eine ganz geringe Menge Salpetersäure bleiben an den Wänden der Bombe und des Gläschens hängen; sie werden durch Titration bestimmt und berücksichtigt. Eine geringe Menge Schwefelsäure wird von Phosphorsäureanhydrid in SO_3 verwandelt.

---

[1]) Langbein, Zeitsch. öff. Chem. **1897**, 76.
[2]) Langbein, Chemische und kalorimetrische Untersuchungen von Brennstoffen, Zeitschr. angw. Chem. **1900**, 1227.

Die Zündung geschieht mittels Zündschnur. Man stellt durch besondere Versuche fest, wieviel Wasser und Kohlensäure von Zündschnur und komprimiertem Sauerstoff herrühren. Leicht sublimierbare Substanzen, wie Naphthalin, vermischt man mit reiner ausgeglühter Kieselsäure, um die Verbrennung zu verlangsamen.

Beispiel einer Elementaranalyse (Langbein).

Substanz 0,2230 g, Benzoin $C_{14}H_{12}O_2$, Zündschnur 0,0159 g.

Gewicht der Kohlensäure		0,6760 g
Korrektur für Zündschnur und Sauerstoff		0,0299 g
	CO_2	0,6461 g

0,2230 g Benzoin gaben 0,6461 g CO_2 = 79,02 % C.

Die beim Ausspülen der Bombe mit destilliertem Wasser erhaltene Flüssigkeit brauchte zur Neutralisation 0,8 ccm $^n/_{10}$-Barytwasser entspr. 0,0050 HNO_3:

		Wasser
Gewichtszunahme des Gläschens mit P_2O_5 . . .		0,1258 g
Gewichtszunahme des ersten Schwefelsäurerohres .		0,0097 g
Die restierende HNO_3 enthielt		0,0007 g
	H_2O	0,1362 g
Korrektur für Zündschnur und Sauerstoff . . .		0,0248 g
	H_2O	0,1114 g

0,2230 g Benzoin gaben 0,1114 g H_2O = 49, 96 % H_2O
= 5,55 % H.

Berechnet 79,25 C und 5,66 H
Gefunden 79,02 C und 5,55 H.

Zuntz und Frentzel[1]) machten darauf aufmerksam, daß man bei der Verbrennung einer Substanz in der kalorimetrischen Bombe eine direkte Messung des Sauerstoffverbrauchs vornehmen kann, indem man die absolute Menge des vor und nach der Verbrennung in der Bombe enthaltenen Gases und dessen prozentische Zusammensetzung bestimmt. Das Anfangsgas wird in der Weise bestimmt, daß man die Bombe nach Einbringen der zu verbrennenden Substanz und dann nach dem Füllen mit genau analysiertem Sauerstoff wägt. Das Anfangsgas besteht aus der gewogenen Menge Sauerstoff plus dem leicht zu berechnenden Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure, das der Raum der Bombe bei der im Moment ihres Verschlusses abgelesenen Temperatur und dem eben herrschenden Luftdruck enthält. Das Gewicht des Endgases ist gleich dem des Anfangsgases plus dem Gewicht der Substanz nach Abzug ihrer Asche, des gebildeten Wassers, der gebildeten Salpetersäure und ev. Schwefelsäure und der geringen Sauerstoffmenge, die der zur Zündung benutzte

[1]) N. Zuntz und J. Frentzel, Die Elementaranalyse nach gasanalytischer Methode mit Hilfe der Berthelotschen Bombe. Chem. Ber. 30, 380 (1897).

Eisendraht absorbiert. Das Bombengas läßt man nun durch eine genau geeichte Elstersche Gasuhr gehen und kontrolliert so das erhaltene Gewicht. Mittels eines in die Leitung eingeschalteten Zweiwegehahnes leitet man einen Teil des Gases in Eudiometer, wo dieses gemessen und analysiert wird.

12. Messung der tierischen Wärmeproduktion.

Die zur Messung der tierischen Wärmeproduktion angewandten Verfahren beruhen auf drei verschiedenen Prinzipien:

1. Auf dem Schmelzen des Eises,
2. Auf der Erwärmung einer bestimmten Wassermenge,
3. Auf der Erwärmung einer bestimmten Luftmenge.

Dementsprechend unterscheidet man: 1. Eiskalorimeter, 2. Wasserkalorimeter und 3. Luftkalorimeter.

1. Das Eiskalorimeter

Lavoisier und Laplace haben zur Messung der tierischen Wärmeproduktion das von ihnen konstruierte Eiskalorimeter angewandt, dessen Prinzip auf dem Schmelzen einer bestimmten Menge Eis beruht. Das Versuchstier wurde in ein Drahtkörbchen gebracht, das sich in einem von allen Seiten mit Eis umgebenen Behälter befand. Die von dem Tier abgegebene Wärmemenge wird vom Eise aufgenommen und dazu verwandt, Eis zu schmelzen d. h. Eis von 0° in Wasser von 0° umzuwandeln.

Diese Methode ist jedoch keiner großen Genauigkeit fähig, da das geschmolzene Wasser zum Teil an den Eisstücken hängen bleibt, auch wenn man diesen Fehler dadurch kompensieren würde, daß man mit Wasser benetzte Eisstücke verwenden würde.

Das von Bunsen konstruierte Kalorimeter (s. S. 8, Fig. 1) ist von dieser Fehlerquelle frei; dasselbe beruht auf dem Prinzip, die Menge des geschmolzenen Eises aus dessen Volumverminderung beim Übergang in Wasser zu bestimmen. Dieser Apparat eignet sich nur für kleine Körper.

2. Das Wasserkalorimeter

Das Wasserkalorimeter wurde zuerst von Crawford und dann von Dulong und Despretz angewandt. Dieses Kalorimeter beruht auf dem Prinzip, daß zur Erwärmung einer bestimmten Quantität Wasser auf irgend eine Temperatur eine bestimmte Wärmemenge produziert werden muß.

Das Kalorimeter von Dulong

Das von Dulong zur Bestimmung der von einem lebenden Tiere produzierten Wärme benutzte Kalorimeter (Fig. 38) bestand aus einem Metallkasten, der sich in einem mit Wasser gefüllten Behälter befand. In diesem Metallkasten, dessen Deckel durch einen Quecksilberverschluß

gedichtet war, befand sich das Versuchstier in einem kleinen Käfig, so daß ein Wärmeverlust durch Berührung des Tieres mit den Wandungen des Kastens ausgeschlossen war. In den inneren Kasten mündet eine Röhre D; eine andere führt aus demselben durch eine unterhalb des Raumes im Wasser liegende Metallrohrschlange zur Röhre D'. Durch D wird ein Luftstrom durch den inneren Kasten geleitet; die Respirationsprodukte entweichen durch das Schlangenrohr und geben dabei ihre Wärme an das Wasser des Kalorimeters ab. Mittels einer Rührvorrichtung wird das Wasser in Bewegung gesetzt, dessen Temperatur an den Thermometern T und T' abgelesen wird. Die so gefundene Temperaturzunahme, multipliziert mit dem Gewicht des Wassers (unter Zurechnung

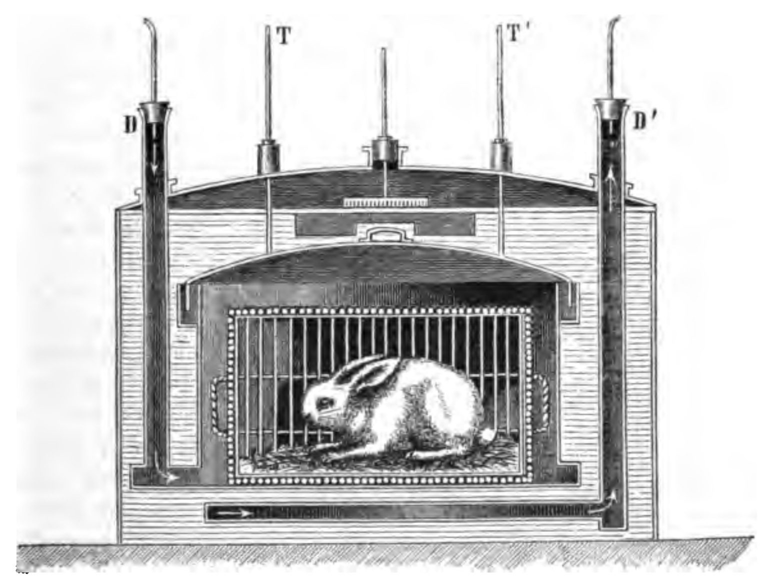


Fig. 38.
Das Kalorimeter von Dulong.

des Wasserwertes der übrigen Teile des Apparates S. 80) gibt die Wärmeproduktion im Kalorimeter, wobei die Korrektion wegen des Wärmeverlustes an die Umgebung berücksichtigt wird (s. Korrektionsmethoden S. 13).

Ähnlich konstruiert war der Apparat, dessen sich Despretz und Senator bedienten.

3. Das Luftkalorimeter

Da es sich bei der tierischen Kalorimetrie um eine stetig wirkende Wärmequelle handelt, während das Wasserkalorimeter die Messung nur begrenzter und verhältnismäßig kleiner Wärmemengen gestattet, wodurch unvermeidliche Fehler erwachsen, war man bestrebt, einen Apparat zu konstruieren, mit dem man ganz genau und für eine längere Zeit die Wärmeproduktion eines Tieres bestimmen könnte. Für diese Zwecke

schien am geeignetsten das Luftkalorimeter. So haben Scharling, Vogel und Hirn versucht, die Wärmeabgabe eines Menschen zu bestimmen, indem sie ihn in einen Kasten brachten und die Temperaturdifferenz zwischen der Luft im Kasten und der der Umgebung beobachteten, jedoch mit schlechtem Erfolg, da die Methode unvollkommen war.

Die d'Arsonvalschen Kalorimeter

Zu einem besseren Resultat gelangte d'Arsonval[1]), indem er einen Apparat konstruierte, dessen Prinzip auf dem Newtonschen Abkühlungsgesetz beruht, nach dem die Wärmeabgabe proportional ist der Temperaturdifferenz des wärmeabgebenden Körpers und seiner Umgebung.

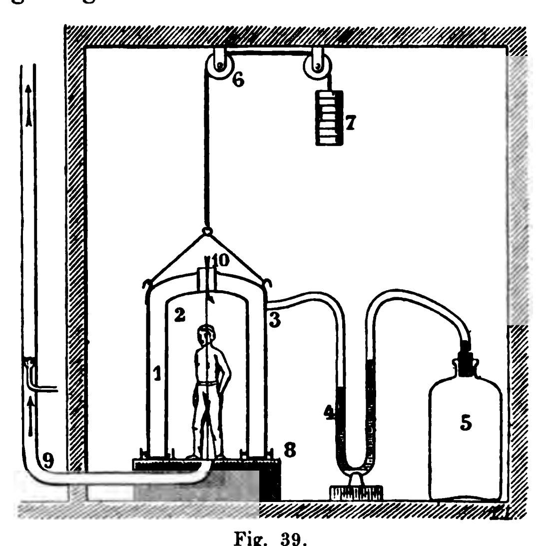


Fig. 39.
Das Kalorimeter von d'Arsonval.

A. Das d'Arsonvalsche Kalorimeter besteht aus zwei konzentrischen Metallzylindern, von denen der erste (1), Fig. 39, hermetisch geschlossen ist und mittels der Röhre (3) nur mit dem Wassermanometer (4) kommuniziert; der Raum ist mit Luft gefüllt; der zweite Zylinder (2) bildet das eigentliche Kalorimeter, in dem sich die Wärmequelle befindet. Das Kalorimeter ruht auf einem Sockel (8), seine beiden Enden tauchen in mit Glyzerin oder Öl gefüllte Gefäße; es wird mittels eines Flaschenzuges (6, 7) hoch gezogen und heruntergelassen. Die Außenluft tritt durch die Röhre 10 ein, um durch die im Sockel eingebrachte Röhre 9 nach außen zu entweichen; in der Röhre 9 brennt eine große Gasflamme, um eine gute Ventilation zu erreichen.

Die in 2 befindliche Wärmequelle erwärmt die Luft des Raumes 1 und die Temperatur steigt so lange, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe einstellt. Diese Temperaturzunahme wird mittels des Manometers gemessen.

B. D'Arsonval[2]) modifizierte das oben beschriebene Kalorimeter dadurch, daß er es mit einer Registriervorrichtung versehen hat. Der

[1]) d'Arsonval, Nouvelle Méthode calorimétrique applicable à l'homme. Compt. rend. de la Soc. biol. VIII, I. 651 (1884).

[2]) A. d'Arsonval, Recherches sur la calorimetrie. Journ. de l'anat. et physiol. 82, 155 (1886).



Apparat (Fig. 40) besteht aus zwei ähnlichen Kalorimetern 8,8′, von denen das eine als Kondensator dient. Die Registriervorrichtung besteht aus zwei leichten Metallglocken 2,2′, die an beiden Enden des Wagebalkens einer empfindlichen Wage angebracht sind. Jede Glocke taucht in ein mit Wasser gefülltes Gefäß 3,3′, durch die Mitte dessen eine aus dem Wasser herausragende Röhre 4,4′ führt. Das Innere jeder Glocke steht durch die Röhren 4,4′ in Verbindung mit dem Zwischenraum der Luftkalorimeter 9,9′. Die jeder Glocke zugehörigen Kalorimeter sind egal. Wird durch eine Wärmequelle eines der Kalorimeter erwärmt, so dehnt sich die Luft aus und hebt die entsprechende Glocke auf eine gewisse Höhe, die als Maß für die zugeführte Wärmemenge dienen kann. Werden beide Kalorimeter zugleich erwärmt, so bleiben beide Glocken im Gleichgewicht und der sie tragende Wagebalken bewegt sich nicht. Der Apparat steht auf solche Weise unter dem Einfluß der Temperatur und Druckänderungen. Die Wasserbehälter kommunizieren miteinander

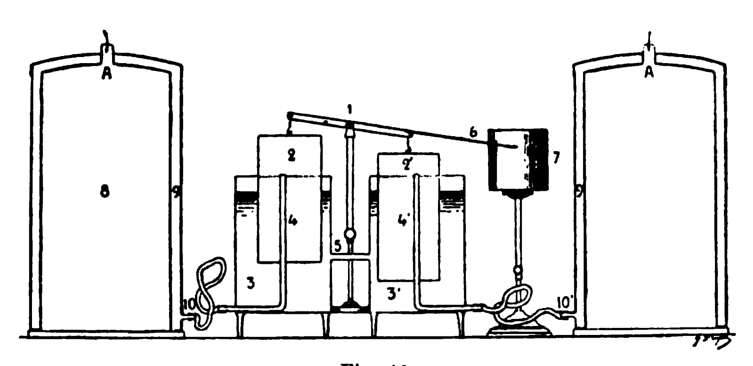


Fig. 40.
Kalorimeter mit Registrierapparat von d'Arsonval.

durch das seitliche Rohr 5, das den Wasserspiegel in den Gefäßen ausgleicht. Durch eine Hebelübertragung 6 schreiben sich die Bewegungen der Glocken selbstätig an einer berußten vertikalen Trommel F auf, die in 24 Stunden eine Umdrehung macht.

Die Länge des Hebels und die Kapazität der gasometrischen Glocken sind so gewählt, daß die Feder sich für jede im Apparat entwickelte Kalorie 1 cm hoch hebt; die Empfindlichkeit läßt sich nach Belieben wählen. Durch den Apparat zirkuliert ein kontinuierlicher Luftstrom und man kann zu gleicher Zeit die vom Versuchstier absorbierte Menge Sauerstoff und ausgeschiedene Menge Kohlensäure bestimmen.

Man kann die Versuche auf Tage und sogar auf ganze Wochen ausdehnen, ohne eine Korrektion anbringen zu müssen. Der Registrierzylinder, der in 8 Tagen eine Umdrehung macht, erübrigt jede Überwachung des Apparates.

Dieser Apparat gestattet, absolute Versuche an einem Tier anzustellen oder Vergleichsversuche, indem man in jedes Kalorimeter ein anderes Tier bringt.

C. Das Anemo-Kalorimeter[1]). Dieser Apparat eignet sich zur Aufnahme von größeren Tieren und besonders von Menschen. Er besteht aus einem Raum, dessen Wände aus schlechten Wärmeleitern (Holz oder Wollstoff) gebaut sind. Die Luft tritt im unteren Teile des Raumes ein und entweicht durch einen kurzen Schornstein im oberen Teile infolge des durch die vom Versuchsindividuum abgegebenen Wärme bedingten Auftriebes. Die Geschwindigkeit des austretenden Luftstromes dient als Maß der vom Versuchsindividuum abgegebenen Wärme und wird durch ein im Schornstein angebrachten Anemometer gemessen, das mit einer Registriervorrichtung verbunden werden kann.

D. Registrierendes Differentialthermometer[2]). D'Arsonvall hat nachgewiesen, daß der Gang der Körpertemperatur und der der Wärmeproduktion große Abweichungen zeigen kann, und war bestrebt, durch die Konstruktion eines Apparates die kalorimetrische Methodik derart zu vervollkommnen, daß die vom Versuchsindividuum während ganzer Wochen produzierte Wärmemenge automatisch ohne Fehler registriert werden kann. Am geeignetsten für diese Zwecke hielt er sein Strahlungskalorimeter[3]), das er modifizierte, indem er zwischen der inneren und äußeren Wand des Kalörimeters eine Metallverbindung herstellte, wodurch ein Ausgleich der Wärme beschleunigt wird. Die vom Versuchsindividuum produzierte Wärmemenge wird durch den Druck gemessen, den die das Kalorimeter umgebende abgeschlossene Luftschicht auf das damit verbundene Quecksilbermanometer ausübt. Dieses kommuniziert mit einer mit Quecksilber gefüllten Flasche, die auf der einen Schale einer kleinen Roberwalschen Wage steht, während eine gleiche Flasche auf der anderen Schale mit dem Manometer des dem Kalorimeter ähnlichen Kompensator verbunden ist. Temperatur- oder Druckveränderungen in der Atmosphäre wirken in gleicher Weise auf beide Apparate, so daß die Wage im Gleichgewicht bleibt; eine Wärmequelle im Kalorimeter bewirkt einen Zufluß von Quecksilber in die entsprechende Flasche und wird durch den Ausschlag der Wage gemessen.

---

[1]) A. d'Arsonval, L'anémo-calorimètre. Compt. rend. de la Soc. biol. X, I 77 (1894).

[2]) A. d'Arsonval, Perfectionnements nouveaux apportés à la calorimétrie animale. Thermomètre differentiel en registreur. Compt. rend. de l aSoc. biol. X, I, 155 (1894).

[3]) A. d'Arsonval, Lumière électrique. Compt. rend. de la Soc. biol. VIII I, 651 (1884).



Das Kalorimeter von Richet

Während d'Arsonval[1]) die Temperatur des kalorimetrischen Luftraumes durch die Veränderung des Druckes mißt, benutzt Richet die Veränderung des Volumens bei gleichbleibendem Druck. Richet läßt unter dem Einfluß der Ausdehnung der Kalorimeterluft eine bestimmte Menge Wasser ausfließen. Entspricht das Volumen der ausgeflossenen Wassermenge einer bestimmten Ausdehnung der Luft im Kalorimeter, so kennt man die Wärmemenge, die von dem Versuchstiere an die Umgebung abgegeben wird.

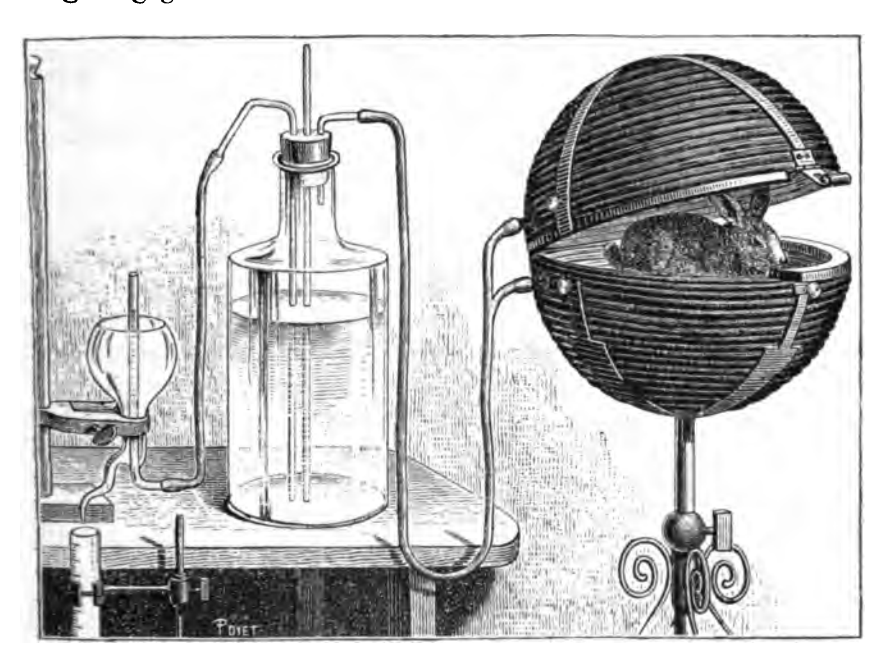


Fig. 41.
Das Kalorimeter von Richet.

Die Konstruktion des Kalorimeters ist aus Fig. 41 ersichtlich. Die Empfindlichkeit des Apparates ist sehr groß. Läßt man ein Streichholz im Kalorimeter verbrennen, dehnt sich die Luft so aus, daß 5—6 cm^3 Wasser ausfließen. Ein Kaninchen produziert in einer halben Stunde so viel Wärme, daß 100—200 cm^3 Wasser ausfließen.

J. Rosenthal[2]) ist der Ansicht, daß das Richetsche Verfahren, von ihm Volumverfahren genannt, mit einer Unbequemlichkeit behaftet ist, weil es voraussetzt, daß der aus dem Apparat verdrängte Volumteil

[1]) d'Arsonval, D'une nouvelle méthode calorimétrique. Compt. rend. de la Soc. biol. VIII, I, 655 (1884).

[2]) J. Rosenthal, Wärmeproduktion bei Säugetieren. Biol. cbl. 11, 491 (1891).

Luft dieselbe Temperatur behalte wie der zurückgebliebene. In Wirklichkeit tritt dies niemals ein; der verdrängte Volumteil nimmt eine niedrigere Temperatur an — die Temperatur der Umgebung. Der hierdurch erwachsende Fehler muß natürlich um so größer sein, je größer die Temperaturdifferenz, also je größer die Wärmeproduktion ist.

Denselben Weg wie d'Arsonval betraten auch J. Rosenthal und M. Rubner.

Das Rosenthalsche Kalorimeter.

J. Rosenthal[1]) konstruierte zur Messung der tierischen Wärmeproduktion zwei Apparate — einen kleineren, der zur Messung der Wärmeproduktion am menschlichen Arm und auch für kleinere Tiere, wie Kaninchen usw. bestimmt ist, und den großen (Fig. 42), das sogenannte große Luftkalorimeter, das etwas größere Tiere, z. B. einen mittelgroßen Hund aufnehmen kann.

Fig. 1 stellt den Apparat im Längsschnitt, Fig. 2 im Querschnitt durch AB dar. Er besteht aus einem äußeren Zylinder a, einem mittleren m und einem inneren i, sämtlich aus Kupferblech. Der äußere Zylinder schützt den mittleren vor Temperaturschwankungen; er steht mit der Luft der Umgebung durch drei verschließbare Öffnungen O_1, O_2, O_3 in Verbindung. Der innere auf der einen (linken) Seite offene Zylinder dient zur Aufnahme des Versuchstieres. Der mittlere und innere Zylinder sind an der rechten Seite durch gewölbte Flächen abgeschlossen, durch die die zur Ventilation dienenden Röhren gehen. Zur Verbindung des äußeren und mittleren Zylinders mit dem inneren dienen ebene vertikale Ringe, die mit den Zylindern luftdicht verlötet sind. Der zwischen dem inneren und mittleren Zylinder abgegrenzte Raum kommuniziert mit der Außenluft durch drei Rohrstutzen S_1, S_2 und S_3, von denen S_1 und S_2 zur Aufnahme von Thermometern zur Bestimmung der Anfangstemperatur in dem ringförmigen Raum dienen, während der dritte S_3 diesen Raum mit dem Manometer verbindet.

Zum Zweck eines schnellen und vollständigen Überganges der vom Versuchstiere abgegebenen Wärme auf den Luftraum zwischen i und m ist der innere Zylinder auf seiner äußeren Fläche mit dünnen, in den Luftraum hineinragenden Längsrippen versehen, die parallel der Achse radial gestellt sind, den äußeren Zylinder nirgends berühren, aber durch die Vergrößerung der Oberfläche die Wärmeabgabe erleichtern. In Fig. 1 ist der Schnitt so gelegt, daß er in seinem unteren Teil durch eine dieser 4 cm breiten Rippen geht, während er im oberen Teil zwischen zwei solche Rippen fällt. Der innere Raum, in dem sich das Versuchstier befindet, wird mit einem Aspirator mittels der an seinem hinteren Ende angebrachten Röhre l_1 verbunden, die in dem Luftraum zwischen dem inneren und mittleren Zylinder zu einer flachen Spirale Sp auf-

[1]) J. Rosenthal, Kalorimetrische Untersuchungen. Arch. (Anat.) Physiol. 1889, 1.



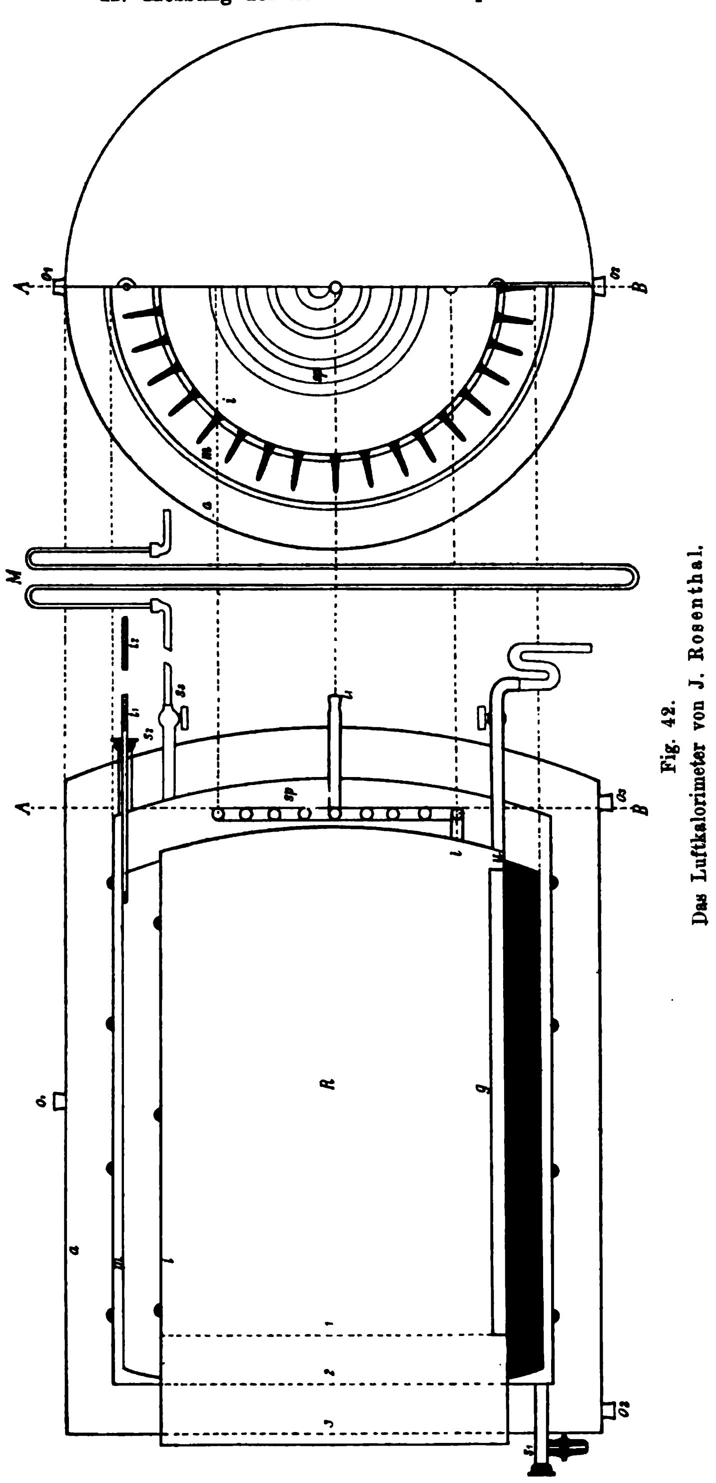


Fig. 42.
Das Luftkalorimeter von J. Rosenthal.

gewunden ist, dann in der Achse der Zylinder die gewölbten Endflächen des mittleren und äußeren Zylinders durchdringt und außen mit einem Schlauchansatz bei l_1 endet. Es durchstreicht so ein kontinuierlicher Luftstrom die Versuchskammer, der die mitgeführte Wärme beim Durchgang durch die Spirale an den Luftraum zwischen i und m abgibt und gleichfalls zur besseren Überführung der produzierten Wärme an diesen Luftraum dient. Will man die Atmungsgase des Versuchstieres analysieren, so schaltet man zwischen l_1 und dem Aspirator die gewöhnlichen Absorptionsapparate ein.

Am kleinen Apparat ist ein kurzer konischer Stutzen mit elliptischer Mündung angebracht, in die der Oberarm eines Erwachsenen bequem hineinpaßt. Zur Vermeidung des Druckes und zum besseren Abschluß wird etwas Watte oder eine wollene Binde locker um den Arm gelegt. Werden Versuche mit kleinen Tieren ausgeführt, so bringt man das Versuchstier in den hinteren, geschlossenen Teil des Raumes und setzt ein Gitter ein, so daß der vordere, verhältnismäßig enge Teil des Luftraumes als Isolator der Wärme dient. Schließt man die Mündung mit einem dicken Pfropf Watte oder Werg, so ist der Verlust äußerst gering.

Bei dem großen Luftkalorimeter wird der Innenraum bis zu der innersten punktierten Linie durch einen Deckel abgegrenzt, der zwischen drei parallelen Platten zwei Luftschichten von je 5 cm Dicke abgrenzt, der Deckel ist mit einer Öffnung für den Eintritt der Ventilationsluft versehen. Die innere dieser Luftschichten, zwischen den Platten 1 und 2, stellt die Ergänzung der zur Kalorimetrie benutzten Luftschicht zwischen den Zylindern i und m dar, die äußere Luftschicht zwischen den Platten 2 und 3 ist die Ergänzung der zur Abhaltung von Temperaturschwankungen dienenden umhüllenden Luftschicht zwischen den Zylindern m und a. Das Versuchstier wird auf ein in den Innenraum eingelegtes Gitter g gesetzt, unterhalb dessen sich am tiefsten Punkte des Raumes R ein Rohr u zum Abfluß des Harnes befindet. Um das Eintreten von Luft zu verhindern, ist dieses Rohr außerhalb des Apparates mit einem Wasserverschluß versehen, kann auch durch einen eingeschalteten Hahn ganz abgesperrt werden.

Theorie des Luftkalorimeters

Da bei den Messungen der tierischen Wärme auch die Zeit angegeben werden muß, innerhalb der eine bestimmte Wärmemenge produziert wird, setzt J. Rosenthal als Einheit die Sekundenkalorie, d. h. diejenige Wärmemenge, die in einer Sekunde eine kleine Kalorie produziert. Rosenthal begründet die Theorie des Kalorimeters wie folgt:

„Ist ein Körper, dessen Wärmewasserwert a sei, Sitz einer Wärmequelle von n Sekundenkalorien, und ist er durch eine absolut wärmedichte Hülle geschützt, so nimmt seine Temperatur in jeder

Sekunde um $\frac{n}{a}$ ° C zu. Gibt aber der Körper nach außen Wärme ab, so steigt seine Temperatur um eine der Wärmeabgabe entsprechende Zahl von Graden weniger. Da die Wärmeabgabe proportional der Temperatur zunimmt, so muß ein Zustand erreicht werden, wo der Wärmezuwachs und der Wärmeverlust gleich sind und von da ab muß die Temperatur konstant bleiben.

Sei T_a die Anfangs-, T_e die konstante Endtemperatur und sei T_a zugleich die unverändert gebliebene Temperatur der Umgebung, so ist der Wärmeverlust in 1 Sekunde

$$W = e\ (T_e - T_a), \tag{1}$$

worin e die Emissionskonstante der Oberfläche bedeutet, die von der Größe und sonstigen Beschaffenheit dieser Oberfläche abhängt, vorausgesetzt, daß innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturgrenzen das Newtonsche Gesetz Geltung habe.

Da aber W = n, so ist auch

$$n = e\ (T_e - T_a) \tag{2}$$

Der Wert $(T_e - T_a)$ wird in folgender Weise bestimmt:

Ist der Körper atmosphärische Luft, so wird bei Temperaturzunahme entweder sein Volumen zunehmen, wenn der Druck konstant erhalten wird, oder der Druck, wenn das Volumen konstant bleibt. Für diesen letzteren Fall gilt unter der Voraussetzung, daß innerhalb der vorkommenden Druckveränderungen das Mariottesche Gesetz Geltung behalte.

$$b_e : b_a = T_e : T_a, \tag{3}$$

worin b_e den Druck am Schluß und b_a den Druck am Anfang des Versuches bedeuten. Aus Gleichung 3 folgt:

$$b_e - b_a : b_a = T_e - T_a : T_a$$

oder

$$T_e - T_a = \frac{T_a\,(b_e - b_a)}{b_a} \tag{4}$$

Den Druck b_a kann man zu Beginn des Versuches durch Ablesen des Barometers bestimmen. Ist das Luftgefäß mit einem Manometer verbunden, das zu Anfang des Versuches auf 0 stand, so ist der Anfangsdruck gleich jenem Barometerstand, ausgedrückt durch die Länge einer Quecksilbersäule in Millimetern. Ist der zu Ende des Versuches vorhandene Manometerstand = m, bedeutet ferner S das spezifische Gewicht des Quecksilbers, bezogen auf die im Manometer enthaltene Flüssigkeit (falls das Manometer mit Quecksilber gefüllt wäre, so wäre S = 1), so ist

$$b_e - b_a = \frac{m}{S},$$

also

$$T_e - T_a = \frac{T_a}{b_a} \cdot \frac{m}{S}$$

und mit Rücksicht auf Gleichung 1 und 2

$$n = W = e \cdot \frac{T_a}{b_a} \cdot \frac{m}{S} \tag{5}$$

Um die Konstante a zu bestimmen, läßt man eine Wärmequelle auf das Kalorimeter einwirken, deren Maß sicher festgestellt werden kann. Zu diesem Zweck verbrennt man im Kalorimeter chemisch reinen Wasserstoff, bestimmt die Menge des in einer Sekunde verbrannten Gases und berechnet aus dieser und dem bekannten Brennwert des Wasserstoffs die erzeugte Wärmemenge.

Ist N die Anzahl Kubikzentimeter des in 1 Sekunde verbrannten Wasserstoffs, gemessen beim Barometerstand b und bei der absoluten Temperatur T, so berechnet sich die dadurch erzeugte Wärmemenge (in Sekundenkalorien) in folgender Weise:

Das auf 0° C und 760 mm Druck reduzierte Volumen des Gases beträgt

$$\frac{N \cdot b \cdot 272{,}6}{760 \cdot T} \, cm^3$$

Ein Kubikzentimeter Wasserstoff wiegt bei 0° C und 760 mm Druck 0,000089578 g und die Verbrennungswärme 1 g Wasserstoff ist 34090 cal. Die in 1 Sekunde produzierte Wärme beträgt also

$$W = \frac{0{,}000089578 \cdot 34090 \cdot 272{,}6}{760} \cdot N \cdot \frac{b}{T}, \tag{6}$$

oder abgekürzt:

$$W = R \cdot N \cdot \frac{b}{T}$$

Setzt man in dieser Gleichung W = 1 sec. cal. (Sekundenkalorie), so erhält man die Anzahl Kubikzentimeter, die in einer Sekunde verbrennen müssen, um 1 Sekundenkalorie zu produzieren. Bezeichnet man diese mit N_1, so ist dann

$$N_1 = \frac{1}{R} \cdot \frac{T}{b}$$

Verbrennt man diese Wasserstoffmenge im Kalorimeter und ist der abgelesene Manometerstand $= m_1$, so erhält man durch Einführung dieses Wertes in die Gleichung (5)

$$n = W = e \cdot \frac{T}{b} \cdot \frac{m_1}{S} \text{ [1]}$$

und da jetzt n = 1 ist

$$e = \frac{b}{T} \cdot \frac{S}{m_1} \tag{8}$$

Führt man diesen Wert in die Gleichung (5) ein, so erhält man

$$n = W = \frac{b}{T} \cdot \frac{S}{m_1} \cdot \frac{T_a}{b_a} \cdot \frac{m}{S} = \frac{b}{T \cdot m_1} \cdot m \cdot \frac{T_a}{b_a} \tag{9}$$

[1] Die Werte T und b sind die für die Messung von N geltenden; da aber die Messung von m_1 in demselben Versuch geschieht, so gelten sie auch für die Gleichung 5.

Hierin ist der Faktor $\frac{b}{T \cdot m_1}$ durch den Versuch mit Wasserstoff in Zahlen gefunden. Bezeichnet man ihn mit E, so ist

$$n = W = E \cdot m \cdot \frac{T_a}{b_a} \qquad (10)$$

Die Konstante e wird auch in der Weise bestimmt, daß man durch einen innerhalb des Kalorimeters befindlichen Körper einen konstanten Strom warmen Wassers fließen läßt und die Temperatur des einströmenden t_1 und des ausströmenden Wassers t_2, sowie die in 1 Sekunde durchfließende Wassermenge M mißt. Dann ist die an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge in Sekundenkalorien $= M\,(t_1 - t_2)$. Richtet man den Versuch so ein, daß dieser Wert $= 1$ ist und erhält den Manometerstand m_1, so ist

$$n = W = 1 = e \cdot \frac{T}{b} \cdot m_1$$

$$e = \frac{b}{T \cdot m_1}$$

und setzt man $\frac{b}{T \cdot m_1} = E$, so ist

$$n = W = E \cdot m \cdot \frac{T_a}{b_a}$$

Die mit dem Luftkalorimeter zu bestimmende Wärmeproduktion ist proportional dem Manometerausschlag und der absoluten Temperatur und umgekehrt proportional dem Barometerstand zu Beginn des Versuches. Sie wird, in Sekundenkalorien ausgedrückt, gefunden, wenn man den beobachteten Manometerausschlag (m) multipliziert mit dem konstanten Faktor E und mit der absoluten Temperatur der Luft zu Anfang des Versuches und dividiert durch den Barometerdruck zu Anfang des Versuches.“

Ausführung des Versuches

Nachdem der Apparat die Temperatur der Umgebung angenommen hat, stellt man die Verbindung mit der Ventilationsvorrichtung und mit den Absorptionsapparaten her. Hierauf liest man die Zimmertemperatur, den Barometerstand und die Temperatur des Apparates an beiden Thermometern ab und notiert. Der Stand der beiden Thermometer muß unter sich sowie mit der Zimmertemperatur übereinstimmen, jedenfalls darf die Differenz nicht mehr als wenige Zehntel betragen. Nun schließt man die Hähne des Apparates, bringt das Tier in den Versuchsraum und schließt das Gitter und den Verschluß, wobei das Steigen des Manometers sofort beginnt und in der ersten Zeit sehr rasch erfolgt. Das Steigen wird nach einiger Zeit langsamer und das Manometer erreicht — bei dem kleinen Kalorimeter innerhalb einer Stunde, bei dem großen etwas später — einen festen Stand. Das so erreichte Maximum,

das Stunden lang erhalten bleibt, dient zur Berechnung der Wärmeproduktion nach Gleichung 10.

Bei der Eichung des Apparates mit Wasserstoff entzündet man erst die Wasserstoffflamme außerhalb des Apparates und, nachdem man die Flamme bis zur gewünschten Größe reguliert hat, führt man das Rohr in den Apparat ein und verfährt weiter wie oben angegeben.

Rosenthal verbindet mittels eines eingeschalteten Manometers zwei Apparate miteinander, die aber von der Außenluft abgeschlossene Lufträume sind, demnach sozusagen ein Differential-Luftthermometer darstellen und die Manometerausschläge direkt die Temperaturdifferenz der beiden Lufträume anzeigen. Schwankungen der Umgebungstemperatur sowie des Barometerstandes können auf den Manometerstand keinen Einfluß ausüben. Da die Empfindlichkeit der Ausschläge von dem leichteren spezifischen Gewicht der Manometerflüssigkeit abhängt, wählte Rosenthal Petroleum und erreichte damit Ausschläge, die 20mal größer sind, als sie mit Quecksilber zu erhalten wären. Um das Manometer mit Hilfe eines Fernrohres bequem ablesen zu können, wird das Petroleum mit Azobenzol tiefrot gefärbt und zwischen beiden Schenkeln ist eine verstellbare, in Millimeter geteilte Skala angebracht, deren Nullpunkt in der Mitte des Manometers liegt. Die Summe der beiden Ablesungen gibt den Manometerstand an, auch wenn die Nullpunkte der Teilung und der Flüssigkeit nicht zusammenfallen; man kann aber den Nullpunkt vor dem Versuch richtig einstellen.

Vor der Ausführung des Versuches muß der Apparat auf seine Dichtheit geprüft werden. Zu diesem Zweck erzeugt man auf der einen Seite einen Überdruck und beobachtet den Manometerstand etwa 24 Stunden. Während dieser Zeit muß der Stand des Manometers vollständig ungeändert bleiben und nur kleine, von geringen Temperaturschwankungen herrührende Änderungen zeigen; Änderungen im Manometerstand bis zu 10 mm sind ohne Bedeutung.

Eichung des Apparates mit Wasserstoff

Die Gleichung 6 bezw. 7 gestattet zu berechnen, wie viel Gas man braucht zur Erzeugung einer Sekundenkalorie. Da der Faktor R = 1,09535, so ist für n = 1 sec. kal.

$$N_1 = 1{,}09535 \cdot \frac{T}{b}$$

für 0° C und 760 mm Druck wäre $N_1 = 0{,}3929$ cm³.

Da die Verbrennung von so geringen Wasserstoffmengen nicht gut vonstatten geht und da die Manometerausschläge den produzierten Wärmemengen direkt proportional sind, so kann man ein z. B. zwischen 3 N und 5 N liegendes Vielfaches von N verbrennen. Man muß den Gasstrom dann so regulieren, daß pro Sekunde $3 \times 0{,}3929$ bis $5 \times 0{,}3929$ cm³ = 118,07 cm³ in 1 Minute oder 7084,2 cm³ pro Stunde Gas verbrennen.

Der zu verbrennende Wasserstoff geht durch ein mit Kalistücken gefülltes U-Rohr, strömt von hier durch einen Regulierhahn in eine genau messende Gasuhr, um von hier durch einen zweiten Regulierhahn in das Brennerrohr zu gelangen. An der Ausströmungsröhre des Regulierhahnes ist seitlich ein kleines Manometer angesetzt; durch feine Einstellung des mit Mikrometerschraube versehenen Hahnes sorgt man dafür, daß der von diesem Manometer angezeigte, nur wenig über dem Atmosphärendruck liegende Druck konstant erhalten wird; die Gasflamme ist dann ebenfalls konstant. Mittels des zweiten Regulierhahns wird dafür gesorgt, daß auch das an der Gasuhr angebrachte Manometer fast konstant bleibt. Den Überdruck, den dieses zeigt, addiert man zu dem Barometerdruck bei der Umrechnung des Gasvolumens auf 0 ° C und 760 mm Hg. Ist nun die Wasserstoffflamme auf einen ungefähren Verbrauch von 4—8 l pro Stunde reguliert, so führt man das Brennerrohr in das Kalorimeter ein und verfährt weiter wie oben angegeben. Während das Maximum am Manometer eintritt, wird der Gang der Gasuhr beobachtet und die Flamme mittels des Regulierhahnes gleichförmig eingestellt. Die Berechnung der Resultate geschieht nach den Gleichungen 8 und 10.

Kleines Kalorimeter

Die Wasserstoffflamme wird genährt durch einen Gasstrom, der unter einem Überdruck von 8 mm Wasser durch die Gasuhr geht. Temperatur an der Gasuhr 13,8 °.

Barometer (red. auf 0 °)	734,2 mm
Druck 8 mm Wasser	0,6
	734,8
Tension des Wasserdampfes für 13,8 ° =	11,757
Druck	723,043

Nach einer Stunde: Gasmenge 3260 cm³. Temperatur an der Gasuhr 14,0 °.

Barometerdruck (red. auf 0 °) . . .	734,12
8 mm Wasser	0,6
	734,72
Tension des Wasserdampfes für 14 °	11,908
Druck	722,812

Nach zwei Stunden Gasmenge 7250 cm³. Temperatur an der Gasuhr 14,0 °.

Barometerdruck (red. auf 0 °) . .	734,44
Wasser	0,6
	735,04
Tension des Wasserdampfes für 14°	11 908
	723,132

Ablesungen am Apparat

Zeit	Thermometer links	Thermometer rechts	Manometer	Bemerkungen
3^h 45′	16,90	17,02	—	
4^h —	16,91	21,80	214	
15′	17,05	24,20	304	
30′	17,05	24,16	294	Der Gasstrom wird langsamer
45′	17,08	23,62	272	
5^h —	17,20	24,15	292	Gasstrom etwas beschleunigt
15′	17,50	24,21	293	
30′	17,70	24,70	296	Gasstrom wieder beschleunigt
45′	17,74	25,62	333	
6^h —	17,89	25,50	325	

Berechnung.

Die erste Stunde wird nicht berücksichtigt. In der zweiten Stunde sind verbrannt 7250 — 3260 = 3990 cm^3, die auf 0° und 760 mm Druck reduziert, ergeben

$$\frac{272,6}{760} \cdot \frac{3990 \cdot 723}{14 + 272,6} = 3613 \text{ cm}^3,$$

also in einer Sekunde = 1,00361 cm^3. Da für eine Sekundenkalorie 0,3929 cm^3 erforderlich sind, so entsprechen 1,00361 cm^3 = 2,554 Sekundenkalorien.

Infolge einer Ungleichmäßigkeit des Gasstromes schwankt auch etwas der Manometerstand. Nimmt man das Mittel aus den Ablesungen der zweiten Stunde = 297,2, so erhält man den Manometerstand für eine Sekundenkalorie

$$m_1 = \frac{297,2}{2,554} = 116,4,$$

also ist der Faktor E aus Gleichung 3

$$E = \frac{b}{T \cdot m_1} = \frac{734,8}{286,6 \times 116,4} = 0,022026$$

In ähnlicher Weise findet man den Wert von E für das große Kalorimeter = 0,042925.

Versuch an einem Hunde

Kleiner Hund von 5400 g Gewicht. Am Versuchstage erhält er morgens: 200 g Fleisch, 25 g Speck, 55 g Wasser. Um 10^h 20′ wird er ins große Kalorimeter gebracht.

Zeit	Thermometer links	Thermometer rechts	Manometer
10^h 20′	13,3	13,5	—
11^h 20′	16,14	13,75	145
12^h 5′	17,6	14,0	190
12^h 25′	17,75	13,97	196
1^h —	18,22	13,97	214
2^h —	18,5	13,9	255
3^h 5′	18,3	13,85	248
4^h 15′	18,05	13,82	236
5^h —	18,05	13,8	240
6^h 10′	17,8	13,7	240
7^h 40′	18,05	13,45	259
8^h —	18,2	13,4	258

Das Maximum ist um 2^h erreicht. Das Mittel aus allen Ablesungen beträgt 248 mm.

Die Anfangstemperatur ist 13,3° C, T_a . . = 285,9
Barometerstand b_a (red. auf 0°) . . . . . = 734,2
Faktor E . . . . = 0,042925
Manometerausschlag m . . . . = 248,0
als Wärmeproduktion

$$n = E \cdot m \cdot \frac{T_a}{b_a} = \frac{0{,}042925 \times 248 \times 285{,}9}{734{,}2} = 4{,}145$$

Der Hund hat also produziert 4,145 sec. kal. = 0,7676 Sec. Kal.; in 1 Stunde 2,762 Kal. Diese Wärmemenge würde genügen, um die Temperatur des ganzen Tieres in 1 Stunde um 3,45° C zu erhöhen.

Rubners Kalorimeter für physiologische und hygienische Zwecke.

Rubner[1]) konstruierte zur Bestimmung der Wärmeproduktion des Armes folgendes Kalorimeter Fig. 43. A ist ein doppelwandiger Zylinder, innen aus Weißblech, außen aus mittelstarkem Messingblech. Dieser Raum dient zur Aufnahme des Armes; d ist ein Kautschukärmel, der luftdicht anschließend den Arm umfaßt. Durch a tritt Luft von bekannter Geschwindigkeit mittels einer Gasuhr ein und durch b aus. Die Luft im Mantel c ist abgeschlossen und steht nur mit dem Instrument B, das Volumeter genannt wird, durch den Schlauch n in Verbindung. Das Volumeter besteht aus einem zylindrischen Gefäß aus Weißblech, in dem sich vom Boden aufsteigend ein vertikales Metallrohr zur Einleitung der Luft aus dem Mantelraume c des Kalorimeters befindet. Das Gefäß B ist mit Petroleum gefüllt, in das eine zylindrische aus dünnem Messingblech gefertigte Glocke e taucht. Oberhalb der Glocke ist eine in 360° geteilte Scheibe aus Metall befestigt, in deren Mitte ein leicht beweg-

[1]) Rubner, Ein Kalorimeter für physiolog. und hygienische Zwecke. Zeitschr. Biol. 25, 403 (1889).

liches Rad den Aufhängepunkt der Glocke bietet und durch einen Zeiger die Hebung der Glocke an der Kreisteilung zu messen gestattet. Ein Gegengewicht gleicht den Widerstand für den Auftrieb der Glocke vollkommen aus. Die Einteilung der Scheibe des Volumeters ist so getroffen, daß eine Volumzunahme von 1:383 ccm einen Ausschlag von 1° erzeugt bei einem Luftvolumen im Kalorimeter von 50000 ccm.

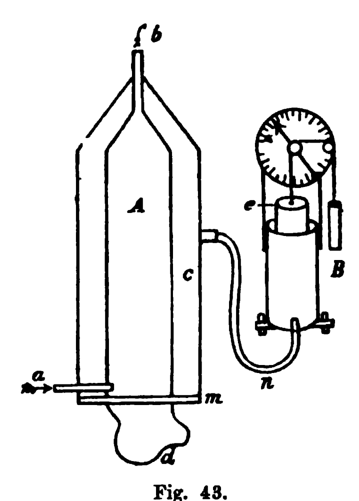


Fig. 43.
Das Kalorimeter von Rubner.

Wird A erwärmt, so dehnt sich die Luft aus und geht in das Volumeter B; hier treibt sie die Glocke e in die Höhe, der Zeiger bewegt sich und nimmt nach einiger Zeit eine konstante Stellung ein. Die Angaben des Volumeters werden in Wärmeeinheiten ausdrückbar, wenn man in den Raum A einen Körper bringt, der eine bekannte Wärmemenge abgibt, z. B. eine Bleispirale, durch die warmes Wasser strömt, dessen Ein- und Ausströmungstemperatur gemessen ist; man erfährt dann, wie vielen Kalorien 1° Ausschlag des Volumeters für eine Stunde Zeit entspricht. Solche Versuche müssen mehrere mit verschiedenen Wärmemengen gemacht werden, da die Angaben des Instruments nicht direkt proportional der Wärmemenge sind. Außerdem muß die Luft im Raume gleiche Temperatur behalten oder es müssen die Angaben des Volumeters auch für diese eine Korrektur erfahren, indem man aus dem Kubikinhalte von c die Ausdehnung der Luft für 1° Temperaturerhöhung berechnet.

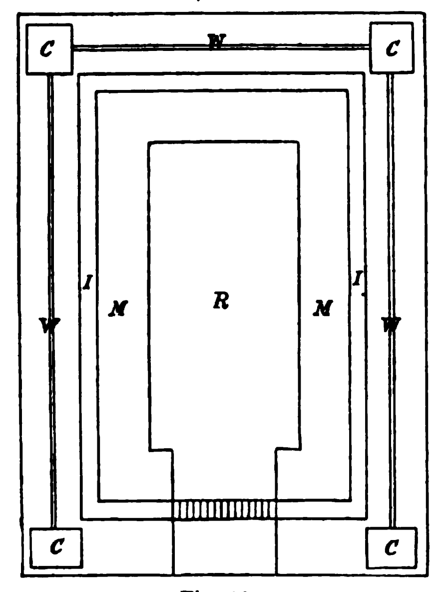


Fig. 44.
Das Tierkalorimeter von Rubner.

Das Rubnersche Tierkalorimeter.

Der 66 cm lange, 45 cm hohe und 28 cm breite, zur Aufnahme des Versuchstieres dienende Kalorimeterraum R, ist im Vertikal- und Horizontalschnitt rechteckig, mit etwas abgestumpften Kanten, höher als breit, durch eine luftdicht aufschraubbare Tür T verschließbar. 10 cm über dem Boden ist ein aus dünnen Holzstäben hergestelltes Gerüst angebracht, auf dem das Versuchstier zu liegen hat. Eine direkte Berührung der Wandungen durch das Tier

[1]) Rubner, Kalorimetrische Methodik. Festschrift zu C. Ludwigs 50jährigem Doktorjubiläum.



wird durch ein 2 cm abstehendes Zinkdrahtnetz verhindert. An der Decke mündet das Rohr der zuströmenden Luft, nahe dem Boden findet sich das Rohr für die abströmende Luft; dieses wird durch ein feines Drahtnetz vor dem Ansaugen von Haaren geschützt. Dieser Raum ist mit Aus-

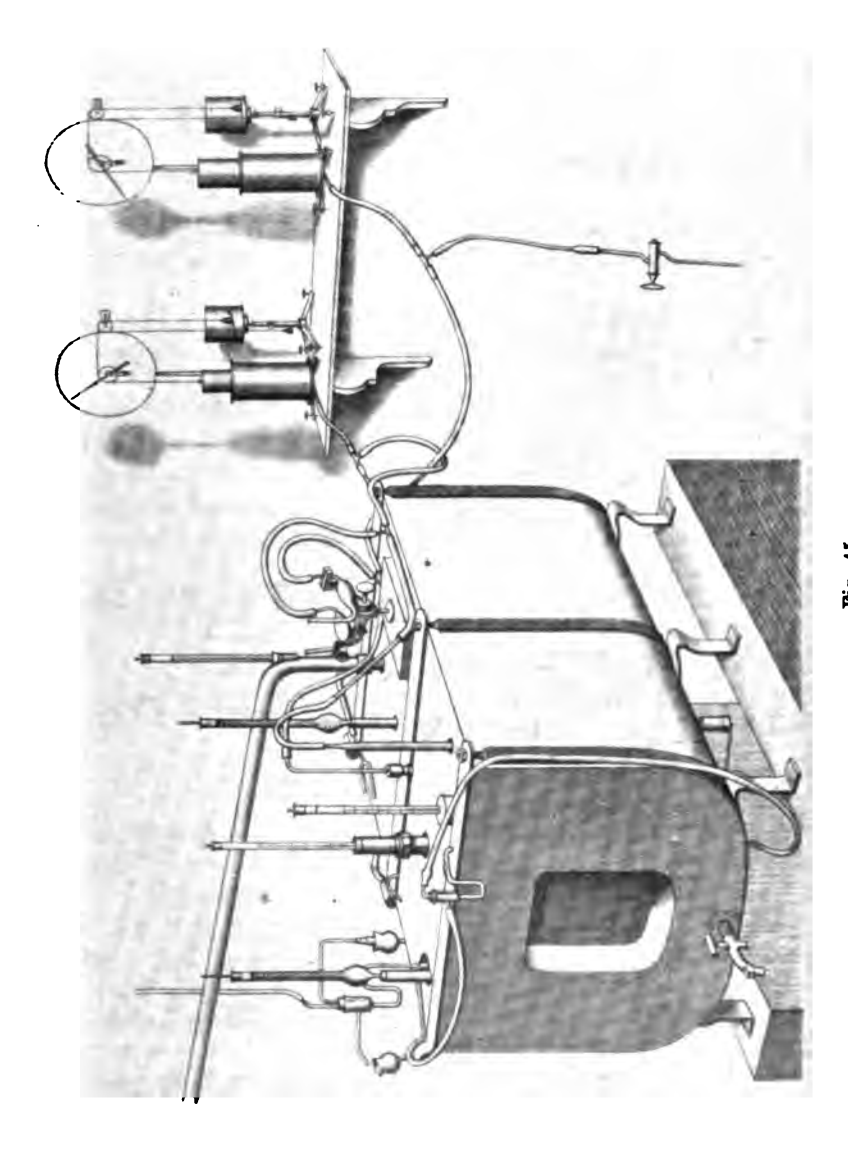


Fig. 45. Das Tierkalorimeter von Rubner.

nahme der Tür von einem Mantel aus Kupferblech (M) umgeben, der die zur Bewegung der Spirometer nötige Luftmenge einschließt. Ein zweiter Mantel, ebenfalls aus Kupferblech, umgibt den Raum M und bildet so den Isolierraum I. Das ganze System der Mantelräume wird in ein großes

kupfernes Wasserbad versenkt, so, daß an der Stelle, wo sich die Tür befindet, das Wasserbad durchbrochen wird. Der Korrektionsapparat besteht aus fünf kupfernen, durch Bleiröhren untereinander kommunizierenden Hohlkörpern C, die in dem zwischen Kalorimeter und Wasserbadwandung bleibenden Raume versenkt sind; eine Ableitung führt die Luft aus diesem nach einem Spirometer von kleineren Dimensionen, wie das beim eigentlichen Kalorimeter.

Das Wasserbad, in dem sich das Kalorimeter und der Korrektionsapparat befindet, wird auf gleicher Temperatur erhalten. Da eine Wärmezunahme des Kalorimeterwassers während des Tages mit derselben Regelmäßigkeit erwartet werden kann, wie eine Wärmeabnahme während der Nacht, wird die Temperatur auf zweifache Weise reguliert — durch einen modifizierten Soxhletschen Kaltwasser- und einen Wärmeleuchtgasregulator.

Mit dieser Regulationsvorrichtung erreicht man selbsttätig eine sich viele Wochen hindurch auf 0,1° vollkommen genau erhaltende Temperatur.

Die Temperatur der einströmenden und abströmenden Luft wird in unmittelbarer Nähe des Kalorimeters durch ein in 0,05° geteiltes Thermometer gemessen.

Die Zylinder der Volumeter sind aus sehr dünnem Kupferblech, die Rollen aus Aluminium. Der zur Bewegung notwendige Druck beträgt 0,4 mm Wasser. Das Aequilibrierungsgewicht ist mit einer kleinen Schreibfeder aus Glas versehen, die ihre Bewegung auf einem mit Millimeterpapier bespannten rotierenden Zylinder aufschreibt.

Ventiliert wird das Kalorimeter nach dem Prinzip von Pettenkofer mittels einer großen Gasuhr. An das Kalorimeter schließt sich der Respirationsteil des Apparates an.

Eichung und Prüfung des Apparates

Die Vergleichung der beiden Volumeter wird in der Weise vorgenommen, daß man die unter dem Einfluß der Luftdruckschwankungen sich ergebenden Ausschläge beobachtet. Mit den gewonnenen Verhältniszahlen werden die Angaben des Korrektionsvolumeters auf das Mantelraumvolumeter umgerechnet. Mit dem aus mehreren Einzelwerten abgeleiteten Mittelwert werden die Grade oder Flächenwerte des Korrektionsvolumeters multipliziert und das Produkt von der Volumeterzahl des Mantelraumes abgezogen, wenn die beiden Volumeter sich im gleichen Sinne, oder hinzuaddiert, wenn sie sich in entgegengesetzter Richtung bewegten. Nach einer Stunde kommt das Kalorimeter ins Gleichgewicht.

Bei kurzen Versuchen von 2—4stündiger Dauer werden die Ablesungen an dem Volumeter direkt nach Graden vorgenommen, bei länger dauernden Versuchen wird die graphische Darstellung und planimetrische Messung der Kurve vorgezogen.

Um Werte nach absolutem Maße zu erhalten, muß man feststellen, wie vielen Wärmeeinheiten 1 ° der Volumeter oder 1 cm² bei Flächenmessungen entspricht. Dies geschieht in der Weise, daß man dem Kalorimeter eine genau gemessene Wärmemenge zuführt, indem man durch den Kalorimeterraum eine 10 m lange Kupferspirale führt, diese von einer gemessenen Menge Wasser durchströmen läßt und die Temperatur des einströmenden und des ausströmenden Wassers mißt. Aus der durch die Spirale geflossenen Wassermenge und der Temperaturdifferenz zwischen Einstrom- und Abstromthermometer wird die nach dem Einstrom bis unmittelbar an das Abstromthermometer abgegebene Wärmemenge berechnet.

Diese Wärmemenge ist jedoch größer als die an das Kalorimeter selbst abgegebene. Das Kalorimeter erleidet einerseits einen Verlust

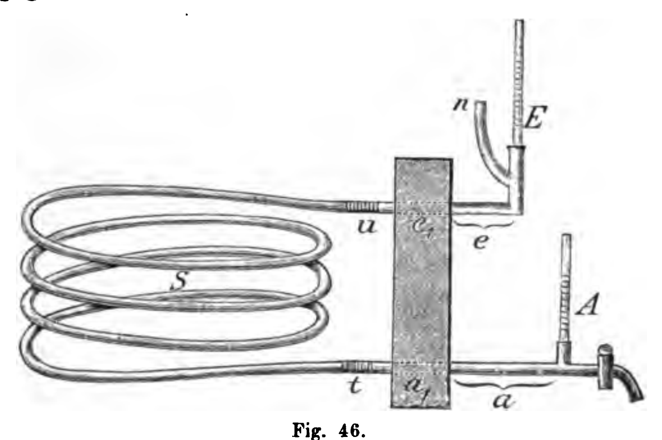


Fig. 46.
Kupferspirale.

durch die Ventilationsluft, anderseits durch die Leitung an den Strecken e und a, trotzdem diese Teile mit Watte genügend umhüllt sind. Der durch die Ventilationsluft verlorene Anteil kann mit Sicherheit berechnet werden, da die Größe der Ventilation und die Temperatur der in das Kalorimeter einströmenden wie abströmenden Luft gemessen wird. Die Größe des an den Strecken e und a stattfindenden Wärmeverlustes wird experimentell bestimmt, indem man den Eichungsapparat aus dem Kalorimeter zugleich mit der Tür herausnimmt, die Spirale S abtrennt, den Einstromteil E entfernt, die Teile E und A bei t und u aneinander fügt, und nun eine bestimmte Menge warmen Wassers durchleitet und die Thermometer E und A unter Notierung der Lufttemperatur abliest.

Zieht man nun von der dem Apparat zugeführten Wärmemenge den Ventilationsverlust und den Leitungsverlust ab, so erhält man eine Zahl, die die dem Kalorimeter selbst übertragene Wärmemenge angibt.

Die dem Apparat zugeführte Wärmemenge, dividiert durch den Ausschlag der Spirometer in Graden gibt die für 1 Grad und dividiert

durch die Planimeterzahl die für 1 Quadratzentimeter in Rechnung zu setzende Menge Wärme an.

Rubner ermittelte in einer Reihe von Versuchen, um wie viel die Messung nach absoluter Zahl von den wahren Werten der dem Kalorimeter zugeführten Wärmemenge absteht, und fand als größte absolute Abweichung eine Differenz von 1,6 Kal. pro 2 Stunden; die mittleren Abweichungen betragen $\pm$ 0,7—0,8 Kal. pro 2 Stunden. Für große wie für kleine Wärmemengen, die man dem Apparat zuführt, bleiben dieselben annähernd gleich.

Respirationskalorimeter von Atwater und Rosa.

Das von Atwater und Rosa[1]) zur Untersuchung des menschlichen Stoffwechsels konstruierte Respirationskalorimeter besteht:

1. Aus einem wärmedichten und luftdichten Zimmer, in dem das Versuchsindividuum sich mehrere Tage lang aufhalten kann, ohne mit der Außenwelt direkt in Verbindung treten zu müssen. Das Zimmer ist mit einem Klappstuhl, Tisch und Bett versehen.

2. Aus Ventilationsvorrichtungen, die die für das Versuchsindividuum nötige Luft durch das Zimmer führen, das Volumen des Luftzuges messen, seine Temperatur in der Weise regulieren, daß sie beim Eintritt und Austritt aus dem Zimmer die gleiche bleibt, sowie Proben zur Analyse vor dem Eintritt und nach dem Verlassen des Zimmers entnehmen.

3. Aus den nötigen Vorkehrungen zur Einführung von Nahrung in das Zimmer und zur Entfernung der Exkremente.

4. Aus den Vorrichtungen zur Messung der vom Versuchsindividuum abgegebenen Wärme und des Wärmeäquivalentes der äußeren Muskelarbeit.

Die Konstruktion des Kalorimeters ist aus dem Horizontalschnitt Fig. 47 ersichtlich. Der innere Raum stellt einen richtigen Wohnraum dar mit doppelten Metallwänden, von denen die innere, 2,15 m lang, 1,92 m hoch, 1,22 m breit, aus Kupferblech hergestellt ist. Ein Fenster in der Ecke, 70 cm hoch und 49 cm breit, dient zugleich als Tür. Diese wird während des Versuches versiegelt und nur eine mit gut schließendem Deckel von innen und außen versehene runde Öffnung vermittelt die Verbindung zwischen dem Versuchsraum und der Außenwelt. Vor dieser Öffnung ist außen ein mit schlecht leitendem Material gefüllter Kasten angebracht, um den Eintritt von Wärme durch die runde Öffnung zu verhindern. Die Ränder sind gelötet und das Zimmer ist demnach absolut luftdicht, sobald die Tür und andere Öffnungen versiegelt sind. Die äußere Metallwand besteht aus Zink. Die beiden Wände bilden einen 7,6 cm breiten Zwischenraum.

Die Zusammensetzung des ganzen Apparates ist aus Fig. 48 ersichtlich. Die Ammoniak-Gefriermaschine hat den Zweck, den Luftzug,

[1]) Atwater und Rosa, Neue Versuche über Stoff- und Kraftwechsel im menschlichen Körper. Ergebn. d. Physiol. **1904**, I, 497.



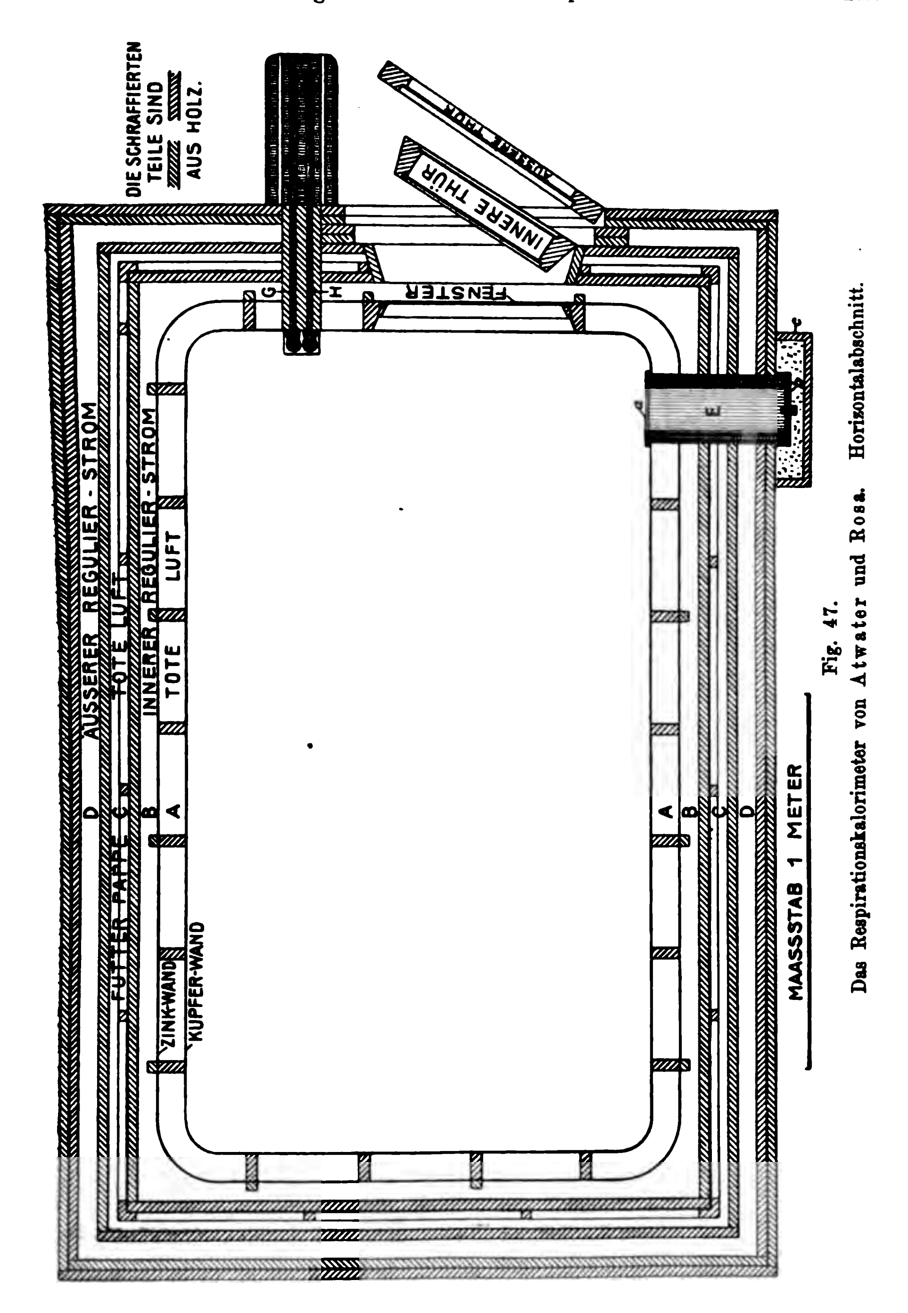


Fig. 47.
Das Respirationskalorimeter von Atwater und Rosa. Horizontalabschnitt.

ehe er in das Zimmer eintritt, zu einer Temperatur von — 19° bis — 22° C abzukühlen, so daß die Luft vollkommen trocken in das Zimmer eintritt. Unmittelbar vor dem Eintritt durch die Glastür wird die Luft bis zur Zimmertemperatur erwärmt. Von dem Respirations-

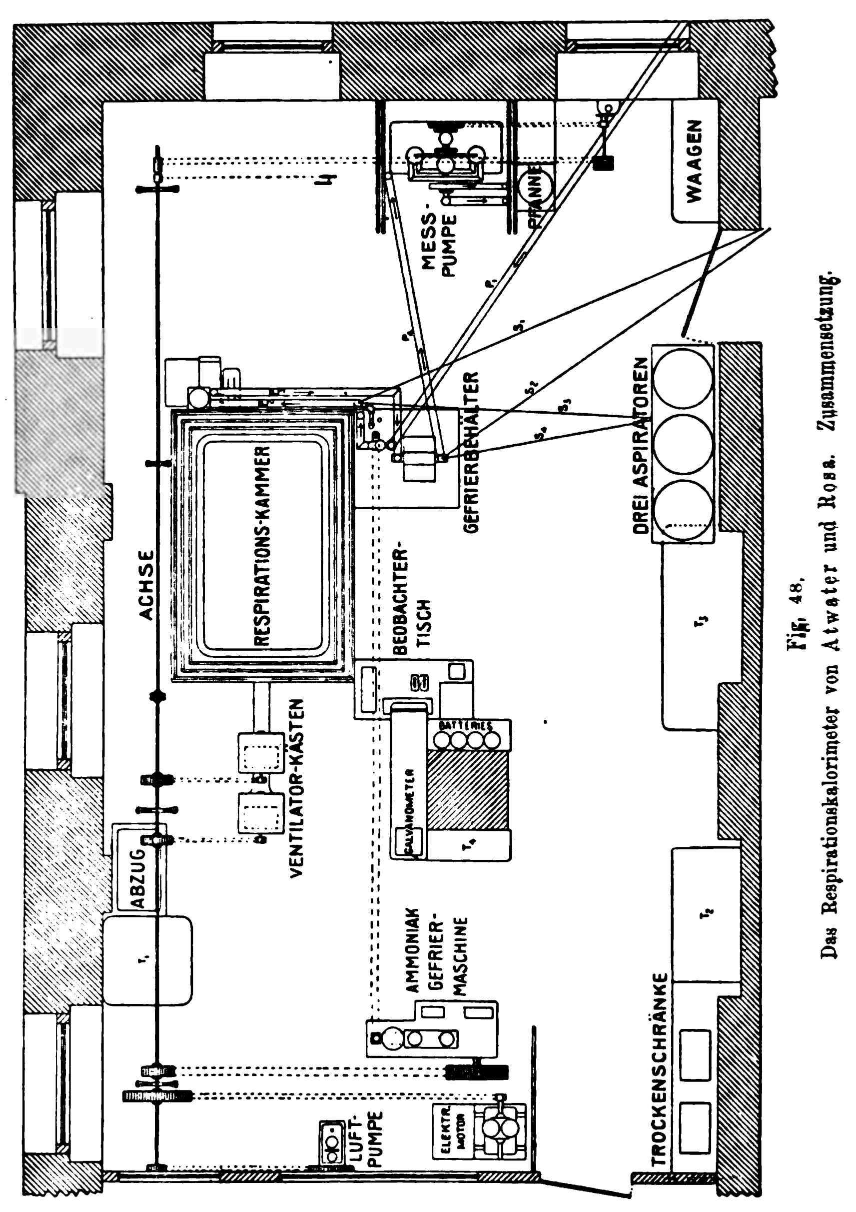


Fig. 48. Das Respirationskalorimeter von Atwater und Rosa. Zusammensetzung.

raum geht der Luftzug zu einem zweiten Verdichter, wo er den größten Teil des vom Versuchsindividuum ausgeatmeten Wassers zurückläßt und in die Meßpumpe strömt. Diese gibt das Volumen der Luft an und liefert den Inhalt jedes fünfzigsten Zylinders an die Tiegel ab, in denen die Analyse auf CO_2 und H_2O gemacht wird. Die Aspiratoren erhalten durch Vermittlung kleiner Röhren Proben getrockneter Luft, andere Röhren überliefern einigen im Nebenzimmer aufgestellten Aspira-

toren gleiche Proben für eine Doppelanalyse. In der Nähe des Beobachtertisches befindet sich das Galvanometer, das auf elektrischem Wege die Temperaturen und ihre Unterschiede mißt. Auf dem Tische liegen Wheatstonesche Brücken, Stromschließer und Widerstandsrollen, die zum Messen und Regulieren der Temperaturen dienen.

Das ganze Apparatensystem ist so konstruiert, daß es möglich ist, die vom Versuchsindividuum produzierte Wärme und zwar diese nur ganz allein abzuführen und zu messen; trotz der Wärmeproduktion des Versuchsindividuums bleibt das Apparatensystem auf seiner „Standardtemperatur" stehen. Die Wärmezufuhr und Messung wird mit Hilfe eines nahe der Decke der Innenkammer rund herumlaufenden kupfernen Röhrensystems bewirkt; durch diese Röhren fließt ein kontinuierlicher Strom abgekühlten Wassers, dessen Menge in der Zeiteinheit bestimmt wird, gleichzeitig wird die Temperatur des ein- und austretenden Wassers alle zwei Minuten durch Ablesen an empfindlichen Thermometern festgestellt und so die ausgeführte Wärmemenge quantitativ bestimmt. An diesen mit kaltem Wasser gefüllten Röhren kondensiert sich sehr leicht Wasser, das in höher oder tiefer verstellbaren Hängekästen aufgefangen wird.

Um das ganze System auf gleicher Temperatur, der Standardtemperatur, zu erhalten, befinden sich zwischen dem innen liegenden Metall- und dem mittleren Holzkasten einerseits, sowie zwischen diesem und dem äußeren Holzkasten anderseits, Systeme von elektrisch erwärmten Heizdrähten, sowie von Wasser durchströmten Kühlröhren (s. Fig. 47). Hier an diesen Stellen befinden sich auch zwei Systeme von miteinander verbundenen Thermoelementen, die jedes für sich, sowohl im ganzen, wie auch teilweise, mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt werden können; besteht eine Temperaturdifferenz zwischen dem inneren und äußeren Kasten, dann haben die Thermoelemente Strom, der sich am Galvanometer kundgibt und der Beobachter hat Korrektivmaßregeln zu ergreifen. Die absolute Temperatur im Innern der Kammer wird durch kupferne Widerstandsthermometer gemessen; hierzu bedient man sich einer Wheatstoneschen Brücke.

Die durch die Kammer strömende Luft darf nur gemessene Mengen Wasser mit fortnehmen, weil das in Dampfform herausgenommene Wasser Wärme mit abführt. Um diese Wassermenge bestimmen zu können, trocknet man zuerst die Luft, ehe sie in die Kammer eintritt; dies geschieht durch Ausfrieren mittels Abkühlung auf -20° C. Diese trockne Luft nimmt nun im Apparate Wasser auf, dessen Quantität dadurch bestimmt wird, daß die austretende Luft wieder auf -20° C abgekühlt wird; hierdurch wird dieselbe so trocken, wie sie beim Eintritt in die Kammer war, d. h. man gewinnt alles aus der Kammer mit fortgenommene Wasser quantitativ und kann es wägen.

Die ein- und austretende Luft müssen auch von der gleichen Temperatur und zwar von der Standardtemperatur des ganzen Systems sein;

zu diesem Zweck wird die Luft, ehe sie in die Kammer eintritt, in einem besonderen Vorwärmeapparate mit elektrischer Heizvorrichtung und Wasserkühlung genau auf die Standardtemperatur gebracht. Daß ein- und austretende Luft genau gleich temperiert sind, wird durch ein System von Thermoelementen angezeigt.

Bei Arbeitsversuchen mißt man das Wärmeäquivalent der äußeren Arbeit, indem man sich eines aus einem Zweirad bestehenden Kraftmessers bedient, der mit einem kleinen Dynamo in Verbindung steht. Der erzeugte elektrische Strom wird einer Glühlampe zugeführt und kommt nun als Wärme zum Vorschein und kann direkt gemessen werden. Aus der Dauer der Arbeit und der Menge des erzeugten elektrischen Stromes läßt sich die Menge der geleisteten Arbeit messen.

Das von O. Hagemann[1]) nach diesem System konstruierte Respirationskalorimeter für Pferde, Ochsen usw. ist so groß gebaut, daß in der Innenkammer ein Arbeitsapparat, eine mittels hydraulischer Pressen von außen verstellbare Tretbahn, darin aufgestellt werden kann, auf der das Versuchstier arbeiten kann.

Das Brutkalorimeter von Bohr und Hasselbach[2]).

Das von Bohr und K. Hasselbach zur Bestimmung der Wärmeproduktion und des Stoffwechsels des Embryos konstruierte Respirationskalorimeter beruht auf dem von d'Arsonval angegebenen Prinzip — Kalorimetrie mit Hilfe der Thermoelektrizität. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem durch ein Thermoelement geheizten Kasten, in dem sich zwei kupferne Doppelzylinder befinden, von denen der eine zur Aufnahme nur eines Eies dient; der andere wird durch einen Widerstand mittels des elektrischen Stromes erwärmt. Aus der Strommenge, die durch die elektrische Heizvorrichtung in den zweiten Zylinder geleitet werden muß, damit die Temperatur der beiden Zylinder dieselbe bleibe, kann die Wärmeproduktion des Eies in dem ersten berechnet werden. Der Apparat gestattet ferner eine genaue Messung des respiratorischen Stoffwechsels und der Wasserausscheidung des Eies.

Die Beschreibung des in den Fig. 49 u. 50 abgebildeten Apparates folgt mit wenigen Ausschließungen fast wörtlich.

Der Thermostat.

Der Thermostat ist ein viereckiger, auf hölzernen Füßen stehender Kasten mit 1 m langen Doppelwänden aus Compoboard; der Zwischenraum ist mit Luft gefüllt. Die Wandung ist im Innern mit Plattenasbest, nach außen mit einer 10 cm starken, mit weißangestrichener Leinwand überzogenen Watteschicht bekleidet. Die Vorderseite ist mit

[1]) O. Hagemann, Lehrbuch der Anatomie und Physiologie der Haussäugetiere. 1906.

[2]) Bohr und Hasselbach, Über Wärmeproduktion und Stoffwechsel des Embryos. Skand. Arch. 14, 398 (1903).



einer mit demselben Material ausgepolsterten, gut schließenden Tür **versehen.**

Die Erwärmung geschieht mittels eines elektrischen Stromes (des **Haupt**stromes) (Fig. 49) durch ca. 70 m Widerstandsdraht à 1,4 Ohm

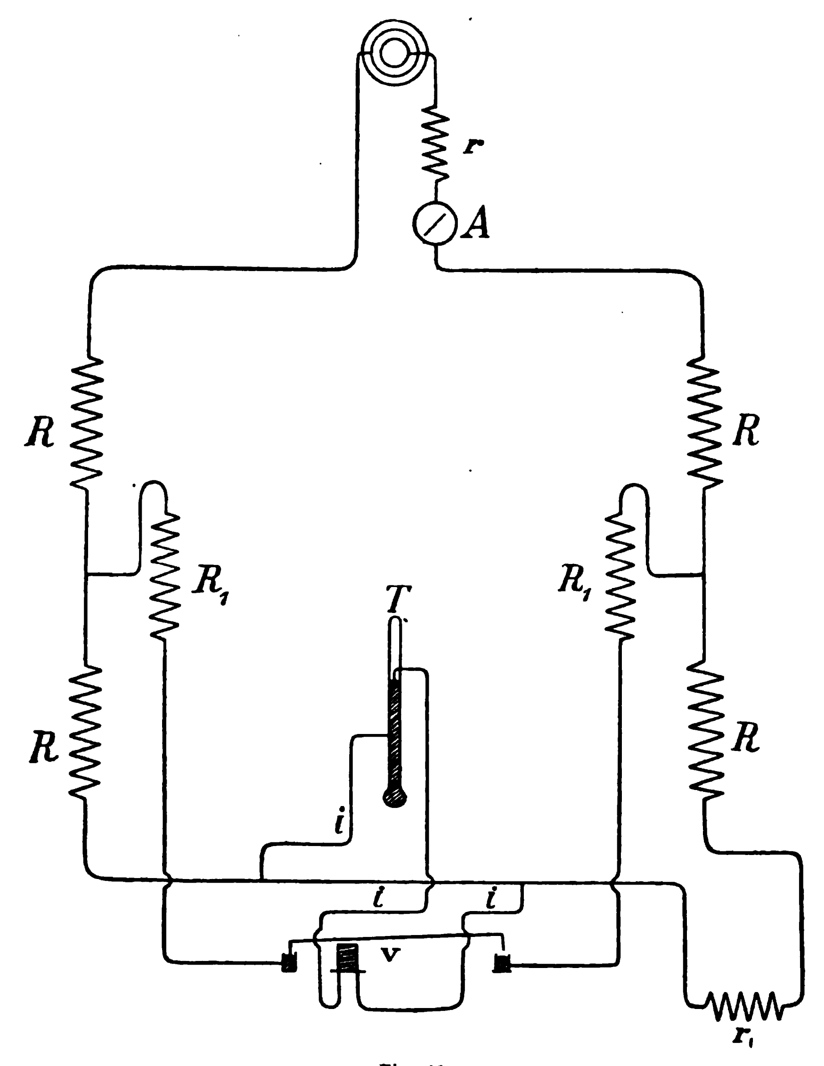


Fig. 49.

Das Brutkalorimeter von Bohr und Hasselbach. Elektrische Heizvorrichtung.

pro Meter, der an den beiden inneren Seitenwänden des Thermostaten aufgespannt ist. Entsprechend der Temperaturänderung des Zimmers kann die Stromstärke geändert werden, sowohl vor dem Eintreten des Stromes in den Thermostaten durch die Widerstandsspule r, als auch

durch Ausschaltung von mehr oder weniger zahlreichen Windungen des Widerstandsdrahtes im Thermostaten (RRRR); diese Ausschaltung geschieht mittels zweier Stöpselrheostaten außerhalb des Thermostaten, die im Schema nicht angedeutet sind. A ist ein Strommesser. Die Windungen r_1 dienen zur Erwärmung des kleineren Wärmekastens. Die Stärke des Hauptstromes wird durch Änderung der Widerstände so angepaßt, daß der Thermostat durch ihn allein auf etwa 36 ° erhalten wird. Von diesem Strom geht eine Abzweigung des schwächeren Regulationsstromes durch die Windungen R_1R_1 und die elektromagnetische Wippe v ab; zugleich zweigt vom Hauptstrome auch der ganz schwache Strom iii durch den Thermoregulator und die Elektromagneten der Wippe ab. Stellt man den Thermoregulator so ein, daß er diesen Strom bei einer Temperatur von 38 ° schließt, so wird der Regulationsstrom unterbrochen, wenn die Temperatur 38 ° übersteigt, und wieder geschlossen, wenn dieselbe unter 38 ° sinkt.

Der Thermoregulator besteht aus Messingröhren, die mit Toluol gefüllt sind. Durch die Ausdehnung und Zusammenziehung des Toluols wird eine Quecksilberoberfläche zum Steigen und Sinken gebracht, wodurch der Strom iii in einer Wasserstoffatmosphäre geschlossen und unterbrochen wird. Die Messingröhren mit Toluol sind durch ein Loch in der Decke in das Innere des Thermostaten geführt, während das Glasrohr mit Quecksilber und Platinkontakten der Bequemlichkeit halber außen angebracht ist. Das Glas ist mittels Siegelwachs und Bleioxydkitt mit dem Metall verbunden.

Der innere Thermostatkasten K (Fig. 50), in dem das Kalorimeter aufgestellt ist, besteht aus dünnem, an der äußeren Seite blank poliertem, an der inneren matt schwarz angestrichenem Kupfer. Der Kasten ruht auf vier hölzernen Füßen. Durch diese Einrichtung ist eine außerordentliche Konstanz der Lufttemperatur in der unmittelbaren Umgebung des Kalorimeters gesichert; denn ein Temperaturunterschied der Luftschichten am Boden und an der Decke des äußeren Thermostaten wird durch das gut leitende Kupfer des Thermostatkastens k ausgeglichen. Die Schirme SS dienen zum Schutz des Kastens vor direkter Ausstrahlung des Widerstandsdrahtes. Die Durchmischung der Luft innerhalb wie außerhalb K geschieht mittels eines Motors mit ca. 1000 Umdrehungen pro Minute. Die Temperatur im Innern des Thermostaten schwankt gewöhnlich um etwa 0,1 °, man kann aber bei genügender Aufmerksamkeit die Temperatur wenigstens drei Stunden lang mit einer Genauigkeit von 0,01 ° erhalten.

Das Kalorimeter

Das Kalorimeter (Fig. 50) besteht aus zwei ganz gleichen Zylindern von dünnem Kupfer (Länge 12 cm, Diameter 8 cm, Wandstärke $^1/_3$ mm). Jeder Doppelzylinder ruht vorn auf einem schmalen Halbringe aus Ebonit, hinten wird er durch eine mit Kork ausgefütterte Klemme festgehalten.

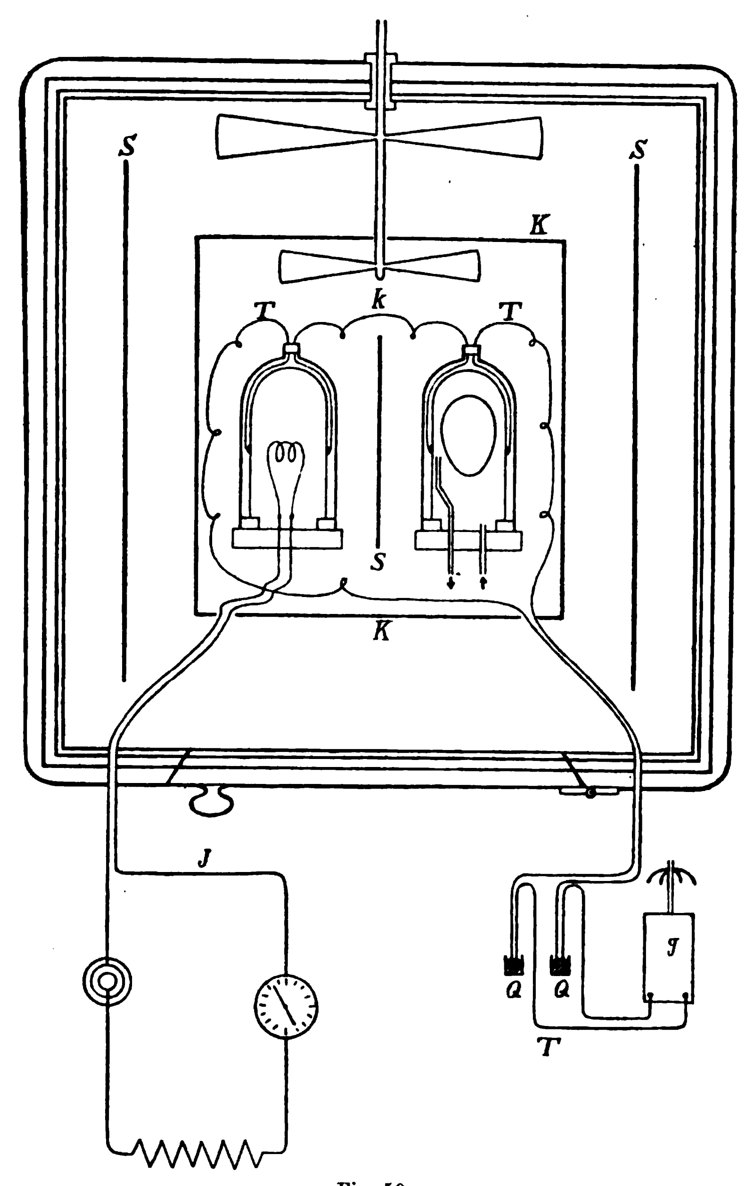


Fig. 50.

Das Brutkalorimeter von Bohr und Hasselbach.

Strahlung zwischen den Zylindern wird durch einen mattschwarzen Schirm verhindert; auch der Flügel des Ventilators im Kasten K ist schwarz angestrichen. Das Ei liegt auf einem kleinen Glasringe, ohne die Wand des Kalorimeters zu berühren. Beide Zylinder sind durch Konstantandraht k verbunden, der mitten an die Seite jedes Zylinders

angelötet ist. Von der entgegengesetzten Seite der Zylinder geht die die k umsponnene Kupferdrahtleitung TTT als Fortsetzung durch Löcher im Kupferkasten und im Thermostaten bis zum Galvanometer g. Vor dem Galvanometer sind zwei Quecksilberschlüssel QQ eingeschaltet, wo die Enden des Kupferdrahtes amalgamiert sind. Das Thermoelement besteht aus Konstantankupfer.

Wird die eine Konstantankupfer-Lötstelle durch eine im Zylinder angebrachte Wärmequelle erwärmt, so fließt ein Strom in der Leitung vom Konstantan durch die erwärmte Lötstelle zum Kupfer und das Galvanometer gibt Ausschlag. Um nun diesen Ausschlag, der ja eine Funktion der Temperaturdifferenz der Lötstellen ist, zu vergrößern, ist jeder Zylinder von einem etwas größeren umgeben; die beiden zusammengehörenden Zylinder kommen miteinander nicht in Berührung, der innere wird mittels eines isolierenden Schraubenringes im äußeren nach vorn festgehalten. Die im Zwischenraume der beiden Zylinder verlaufenden Stücke Konstantan- und Kupferdrahts sind von der Zylinderwandung isoliert und werden durch den mit einem Kautschukpfropfen versehenen kurzen Tubus hinausgeführt, in dem jeder äußere Zylinder nach hinten endet.

Der Raum des Kalorimeters, in dem das Versuchsobjekt angebracht ist, wird durch einen Ebonitdeckel luftdicht verschlossen; dieser ist in derjenigen Hälfte des Kalorimeters, in der sich das Ei befindet, doppelt durchbohrt, um zwei Glasröhren, und in der anderen Hälfte, um eine Spirale dünnen Widerstandsdrahtes einzuführen. Wird durch diese Spirale von bekanntem Widerstand ein Strom J geschickt, dessen Stärke vom Strommesser angegeben wird, und der die eine Lötstelle gerade um ebenso viel erwärmt, wie das Ei die andere, so wird kein Thermostrom entstehen und das Galvanometer bleibt in Ruhe. Die Wärmeabgabe des Eies ist dann pro Sekunde 0,239 J^2r, wenn r den Widerstand der Drahtspirale in Ohm bezeichnet, und wenn man voraussetzt, daß die beiden Doppelzylinder durchaus gleich stark auf gleich große Wärmequellen reagieren, daß mithin die Leitung durch ihre Wandungen und die Ausstrahlung von ihren Oberflächen gleich groß sind. Sollten die beiden Zylinder eines Apparates sich nicht vollkommen gleich sein, so läßt sich leicht eine Korrektion einführen.

Um den Einfluß vagabondierender Ströme zu beseitigen, wurde Dubois Panzergalvanometer von Siemens und Halske angewandt. Bei der in den Versuchen angewandten Astatisierung entsprach bei diesem Instrumente jedes $^1/_{10}$ mm der Skala einer Wärmeentwicklung von etwa 0,054 Gramm-Kalorien pro Stunde.

Die Respirationsvorrichtung

Der Respirationsapparat ist in Fig. 51 abgebildet. Um kohlensäurefreie trockne Luft dem Apparate zuzuführen, saugt man durch eine im Wasserbad angebrachte Gasuhr mittels eines Tropfaspirators atmo-

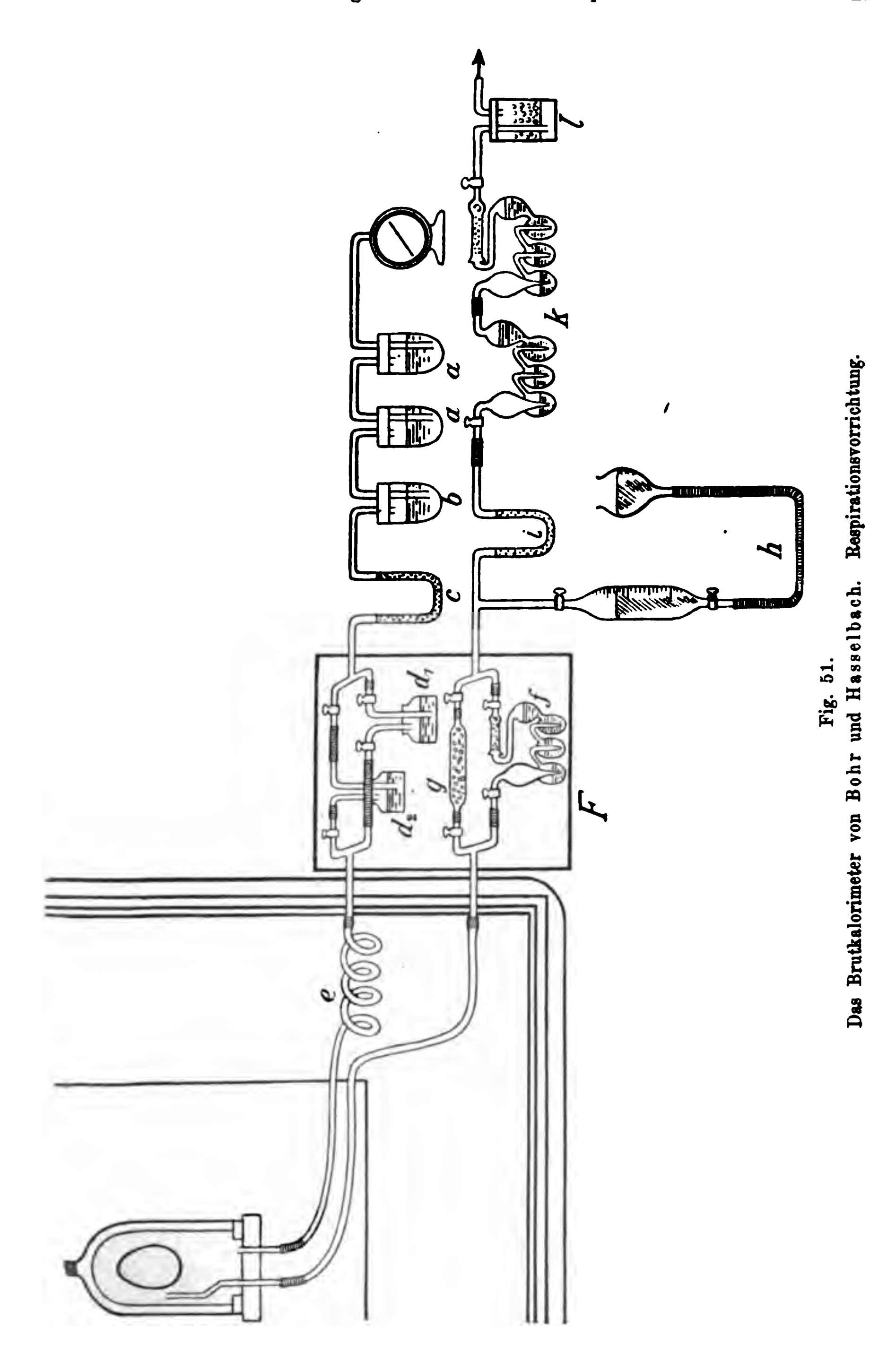


Fig. 51.
Das Brutkalorimeter von Bohr und Hasselbach. Respirationsvorrichtung.

sphärische Luft durch Flaschen mit Kalilauge aa, mit Schwefelsäure b und die Röhre mit Phosphorsäureanhydrid e. Nachdem die Luft in der Wasserflasche d_1 resp. d_2 die nötige Feuchtigkeit aufgenommen und sich in der Bleiröhrenspirale auf die Temperatur des Thermostaten erwärmt hat, strömt sie über das Ei hinweg in den Schwefelsäure-Phosphorsäureapparat f bezw. in das Chlorkalziumrohr g, wo sie das Wasser abgibt, von hier in die Phosphorsäureröhre i, gibt ihre Kohlensäure in den Kalilaugen-Phosphorsäureapparaten K ab und geht durch die Chlorkalziumröhre l. Zwischen f und i ist ein mit Quecksilber gefüllter Rezipient h eingeschaltet, in dem eine kontinuierliche Probe der Exspirationsluft zur Bestimmung sowohl der Kohlensäureproduktion als des Sauerstoffverbrauches aufgenommen werden kann. Die Geschwindigkeit des Luftstromes wird so abgemessen, daß die Exspirationsluft ca. 0,5 % CO_2 enthält. Die in h angesammelte geringe Menge Kohlensäure muß zu der durch Abwägen von k gefundenen addiert werden.

Außer der vom Ei an das Kalorimeter abgegebenen Wärme muß auch diejenige Wärmemenge bestimmt werden, die zur Verdampfung von Wasser aus dem Eiinhalte abgegeben wird. Die Bestimmung der aus dem Ei verdampften Wassermenge geschieht in der Weise, daß man den kleinen Thermostaten F durch die Drahtwindung r_1 (Fig. 49 u. 51) erwärmt und bei einer Temperatur von 25 bis 32 ° erhält. Die beim Durchgange durch b und C vollständig ausgetrocknete Luft nimmt in d_1 (d_2 ist geschlossen) Wasser auf, deren Menge durch den Gewichtsverlust von d_1 gemessen wird. Das ganze Wasser der Exspirationsluft sammelt sich in f (g ist geschlossen) an, so daß die Differenz zwischen der Gewichtszunahme in f und dem Gewichtsverluste in d_1 die Wasserverdampfung des Eies ergibt. Ist der Versuch zu Ende, so öffnet man d_2 und g (f und d_1 sind geschlossen), wobei der Luftstrom über dem Ei die vorherige Geschwindigkeit behalten muß, damit die Bleiröhrenspirale und der Kalorimeterraum am Ende des Versuches stets dieselbe Menge Wasserdampf enthalten wie am Anfang.

Versuchsanordnung.

Da ein Ei, kaltes oder vorher auf 38 ° erwärmtes, im Kalorimeter einige Stunden liegen muß, bis die Temperatur des Apparates und namentlich die des Eies konstant geworden ist, so bringt man das zu untersuchende Ei in das Kalorimeter wenigstens 24 Stunden — bei unbebrüteten 48 Stunden, vor Beginn des Versuches. Dies geschieht mit Rücksicht darauf, daß das Ei, wie Versuche ergeben haben, sich während der ersten drei Brütungstage stets kälter erweist, als dessen Umgebungen. Die Ursache dieser Erscheinung ist etwa nicht darin zu suchen, daß das Ei nach so langer Zeit nicht durchgewärmt sein sollte, sondern in den im Ei während der ersten Zeit der Entwicklung stattfindenden wärmeverbrauchenden Vorgängen.

Die Wärmemessung geschieht durch Bestimmung des kompensierenden Stromes d. h. desjenigen Stromes, der den Ausschlag des Galvanometers auf 0 zurückführt. Die Stärke dieses Stromes wird durch einen Rheostaten reguliert und mittels eines Milliamperemeters bestimmt. Die geeignete Stromstärke findet man auf folgende Weise. Ist die Stromstärke in den ersten 40 Minuten zu klein, so daß der Nullpunkt des Galvanometers nicht ganz erreicht wird, dann berechnet man leicht die genaue Wärmeproduktion durch Addition des bekannten kalorischen Wertes für die an der Skala fehlende Anzahl Millimeter. Das Resultat prüft man darauf durch eine etwas zu große und schließlich durch die richtige Stromstärke. Alle drei Bestimmungen müssen dasselbe Resultat geben. Die Genauigkeit dieses Verfahrens ergibt sich aus folgendem Versuch:

Ei am 12. Brütungstage, im rechten Zylinder angebracht.

Der Erwärmungsstrom im linken Zylinder entspricht 22,70 Gramm-Kalorien pro Stunde und ergibt einen Galvanometerausschlag von + 2,5 mm; da jedes Millimeter 0,54 Gramm-Kalorien pro Stunde entspricht, ist die vom Ei entwickelte Wärme zu berechnen auf 22,70 + 1,35 = 24,05 Gramm-Kalorien.

Der Erwärmungsstrom im linken Zylinder entspricht 25,30 Gramm-Kalorien pro Stunde; der Ausschlag des Galvanometers ist ÷ 2,5 mm, woraus sich die entwickelte Wärmemenge mit 25,30 ÷ 1,35 = 23,95 Gramm-Kalorien berechnet.

Schließlich führt man dem linken Zylinder die richtige Stromstärke von 23,98 Gramm-Kalorien pro Stunde, die keinen Ausschlag des Galvanometers gibt.

Das Mittel von diesen drei Werten wird angewandt.

Um die vom Ei während der ersten Brütungstage absorbierte Wärmemenge zu bestimmen, muß man feststellen, eine wie große Wärmeabsorption pro Stunde dem Ausschlag von 1 mm am Galvanometer entspricht. Es wird ein konstant Wärme absorbierender Körper, dessen Wärmeabsorption sich bestimmen läßt, in denselben Kalorimeterzylinder gebracht, in dem sich später das zu untersuchende Ei befindet, und bedient sich der „Peltierschen Erscheinung“ der Abkühlung, die entsteht, wenn ein elektrischer Strom durch die Lötstelle zweier thermoelektrisch verschiedener Metalle geleitet wird; die Wärmemenge q berechnet sich nach der Formel:

$$q = 0{,}239\, i^2 r - Bi,$$

wo i die Stromstärke, r der Widerstand und die Konstante B durch Vorversuche gefunden wird, indem die Stromstärke bestimmt wird, wo $q = 0$ ist.

Die eine Lötstelle einer Konstantan-Kupferleitung von geringem Widerstand wurde in dem einen Kalorimeterzylinder, die andere im Thermostaten angebracht. Man wählt eine Stromstärke, die eine Wärmeabsorption ungefähr derselben Größe wie die während der ersten Brü-

tungstage vom Ei bewirkte ergab, und fand, daß ein millimetergroßer Ausschlag des Galvanometers einer Absorption von 0,74 Gramm-Kalorien pro Stunde entspricht.

13. Brennwert der Nahrungsstoffe

Lavoisier und Laplace gingen bei ihren Betrachtungen über die Quelle der tierischen Wärme von der Voraussetzung aus, daß die dem Körper zugeführten Nährstoffe bei ihrer Zersetzung die gleiche Wärmemenge entwickeln, wie bei der Verbrennung im Kalorimeter. Sie haben Versuche nach dieser Richtung hin am Meerschweinchen im Eiskalorimeter ausgeführt, allerdings mit noch sehr primitiven Mitteln. Auch Dulong und Depretz finden noch bis 20 % Abweichung der berechneten und gefundenen Wärmeabgabe der Tiere.

Rubner gebührt das Verdienst, den ersten exakten Beweis erbracht zu haben, daß die von einem Tiere in verschiedenen, über 45 Tage sich erstreckenden Versuchsreihen produzierte Wärmemenge bis auf nur 0,47 % der aus den oxydierten Körper- und Nahrungsstoffen berechneten physiologischen Verbrennungswärme vollkommen entsprach. In neuerer Zeit hat W. Atwater derartige Versuche an Menschen ausgeführt.

Im Verbrennungskalorimeter oxydieren sich die stickstofffreien Stoffe — Fette und Kohlehydrate — in Wasser und Kohlensäure; die stickstoffhaltigen Stoffe bilden neben Wasser und Kohlensäure Stickgas sowie Spuren von Salpetersäure. Bei der vollständigen Verbrennung der einzelnen Nahrungsstoffe in der kalorimetrischen Bombe fand Stohmann folgende Werte:

Für Kasein	5,86	Kal.
„ Eieralbumin	5,74	„
„ Konglutin	5,48	„
„ Eiweißstoffe (Mittelzahl)	5,71	„
„ tierisches Gewebefett	9,50	„
„ Butterfett	9,23	„
„ Rohrzucker	3,96	„
„ Milchzucker	3,95	„
„ Glukose	3,74	„
„ Stärkemehl	4,19	„

Im Körper werden Fette und Kohlehydrate vollständig verbrannt, und man kann darum auch im großen und ganzen deren Endprodukte als identisch mit denen der Verbrennung im Kalorimeter ansehen.

Wesentlich verschieden verhalten sich die stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe dadurch, daß sie im Körper unvollkommen verbrennen und spezifische Stoffwechselprodukte bilden, die sich im Harne und Kot ausscheiden. Der Wärmewert der Eiweißkörper innerhalb des Organismus unterscheidet sich daher wesentlich von dem mit dem Kalorimeter

gefundenen. Rubner[1]) bestimmte die Verbrennungswärme des Eiweißes im Körper, indem er einen Hund ausschließlich mit gewaschenem Fleisch fütterte, dessen Brennwert genau bestimmt war. Von diesem Wert zog er den Brennwert des Harnes und Kotes plus die zur Quellung des Eiweißstoffes und zur Lösung des Harnstoffes erforderliche Wärmemenge ab. In gleicher Weise bestimmte er die Verbrennungswärme des im Körper des Kaninchens beim Hungern zersetzten Eiweißes und fand als physiologische Verbrennungswärme für 1 g Eiweiß folgende Werte:

1 g Trockensubstanz	Kalorien
Eiweiß aus Fleisch	4,4
Muskel	4,0
N-haltige Körpersubstanz beim Hungern	3,8

Als Normalzahlen werden nach Rubner für 1 g animalisches Eiweiß 4,23 Kalorien, für 1 g vegetabilisches Eiweiß 3,96 Kalorien angenommen. Berücksichtigt man die Beteiligung der animalischen und vegetabilischen Eiweißkörper unter der Annahme, daß das Eiweiß der menschlichen Nahrung zu 60 % aus animalischem und zu 40 % aus vegetabilischem besteht, so erhält man

für animalisches Eiweiß $60 \times 4{,}23 = 254{,}0$ Kal.
„ vegetabilisches Eiweiß $40 \times 3{,}96 = 158{,}4$ „
512,4 Kal.

Die Mittelzahl für 1 g Eiweiß beträgt also **4,1** Kalorie. Im Durchschnitt werden für jede der Hauptgruppen der Nahrungsstoffe, auf gemischte Kost des Menschen bezogen, folgende Standardzahlen angenommen:

für 1 g Eiweiß . .	4,1	Kal.
„ 1 g Fett . . .	9,3	„
„ 1 g Kohlehydrat.	4,1	„

Rubner hat bei der Aufstellung der Standardzahlen für die Fette in der gemischten Kost des Menschen das Mittel der Verbrennungswärme für Olivenöl, Tierfett und Butterfett nach Stohmann 9,312 gerechnet. Die späteren Untersuchungen haben aber ergeben, daß dieser Wert um 0,105 Kal. zu niedrig war, so ist die Standardzahl auf **9,417** Kal. zu erhöhen. In gleicher Weise ist die Zahl für Stärke auf **4,2** Kal. zu erhöhen.

Rubner stellte sich zur Aufgabe, die Frage zu entscheiden, ob die mit den Nahrungsstoffen dem tierischen Organismus zugeführten chemischen Spannkräfte gleichwertig sind, d. h. ob es gleichgültig ist, in welcher Form dem tierischen Organismus die chemische Energie zugeführt wird. Durch seine Untersuchungen zeigte er, daß die verschiedenen Nährstoffe sich, so lange nur den Bedarf deckende Mengen an Tiere, die sich im kalten Raume aufhalten, verabreicht werden, bis zu einem gewissen Grade vertreten, und bestimmte zugleich, in welchen

[1]) Rubner, Kalorimetrische Untersuchungen. Zeitschr. Biol. 21, 250 (1883).

Verhältnissen sie zum Ersatz füreinander eintreten können. Nach seinen Untersuchungen sind gleichwertig:

Fette .	100 g	Rohrzucker .	234 g
Syntonin	225 g	Muskelfleisch .	243 g
Stärke .	232 g	Traubenzucker	256 g

Diese Vertretungswerte sind diejenigen Gewichtsmengen von Nahrungsstoffen, die gleich große Mengen von Spannkraft (Verbrennungswärme) enthalten. Diese Stoffmengen nennt er isodyname.

	Isodyname Werte direkt am Tiere bestimmt	Isodyname Werte aus der Verbrennungswärme berechnet
Syntonin	225	213
Stärkemehl	232	229
Muskelfleisch	243	235
Rohrzucker	234	235
Traubenzucker	256	255

Es sind also als Kraftquellen für den Tierkörper im Mittel 227 g Eiweiß oder Kohlehydrate und 100 g Fett gleichwertig oder isodynam, denn bei ihrer Verbrennung im Körper liefert jeder dieser Werte 930 Kalorien.

Den Reinkalorienwert einer Nahrung findet man, wenn man von der Verbrennungswärme der im Körper zersetzten Substanz die im Harn und Kot noch enthaltene Energie abzieht. Dieser Wert, in Prozenten von dem totalen Energieinhalte der Nahrung berechnet, wird von Rubner als physiologischer Nutzeffekt bezeichnet. Folgende Zusammenstellung bringt einige von Rubner[1]) gefundene Werte.

	Verlust an Energie in %		Physiol. Nutzeffekt
	im Harn	im Kot	%
Muttermilch	2,60	5,80	91,6
Kuhmilch, Säugling	4,20	5,10	90,7
„ Erwachsene	5,13	5,07	89,8
„ „	(5,58)	(10,39)	(84,0)
Gemischte Kost, Knabe	2,52	6,27	91,21
„ „ „	3,30	7,91	88,79
Fettarme Kost, F.	5,00	7,43	87,6
„ „ T.	4,30	4,58	91,1
Fettreiche Kost, F.	5,20	4,32	90,5
„ „ T.	4,48	4,44	91,1
Brot I	2,40	15,50	82,1
Kleienbrot I	2,20	24,30	73,5
Kartoffel	2,30	5,60	92,1
Fleisch	16,30	6,90	76,8

[1]) Rubner, Der Energiewert der Kost des Menschen. Zeitschr. Biol. 42, 306 (1901).

Einen ähnlichen Weg wie **Rubner** betritt auch E. **Voit**[1]), indem er die Berechnung der Verbrennungswärme aus der Elementarzusammensetzung vorschlägt. Er geht von dem Standpunkte aus, daß die Wärmetönung, mit der ein Verbrennungsprozeß verläuft, ebenso gut als Funktion der Sauerstoffmenge betrachtet werden kann, die bei der Verbrennung gebunden wird, als der Substanzmenge, die verbrannt wird. Kennt man die Elementarzusammensetzung einer Substanz, so läßt sich die zur Oxydation nötige Sauerstoffmenge aus folgender Formel berechnen:

$$100\,O = 8\left(\frac{h}{1{,}01} + \frac{c}{3{,}0} + \frac{s}{5{,}30}\right) - o,$$

wo h, c s, o den Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Schwefel- und Sauerstoffgehalt von 100 g Substanz bedeuten, und O die zur Verbrennung von 1 g Substanz nötige Menge Sauerstoff (Sauerstoff-Kapazität der Substanz) bezeichnet.

Dividiert man die Verbrennungswärme von 1 g Substanz durch O, so erhält man den Wärmewert für 1 g Sauerstoff:

$$\frac{\text{Kal.}}{O} = K.$$

Die Sauerstoffkapazität kann man aus der Elementarzusammensetzung berechnen, und wenn der Wert K bekannt ist, kann man also die Verbrennungswärme einer chemischen Verbindung, oder eines bekannten Gemenges von solchen berechnen. Der Vorzug dieser Berechnungsmethode liegt darin, daß die Werte für K nur innerhalb enger Grenzen schwanken, und für Verbindungen ähnlicher Atomgruppierung nahezu übereinstimmen, und es genügt deshalb in einem Falle, K zu bestimmen, um damit die Verbrennungswärme für alle Substanzen ähnlicher Herkunft berechnen zu können, wie aus nachstehender Tabelle (S. 134 u. 135) ersichtlich ist.

Liegen Substanzgemengen vor, deren Zusammensetzung annähernd bekannt ist, wie Nahrungsmittel und die mit Harn und Kot entleerten Zersetzungsprodukte, läßt sich die Größe K nach folgender Formel berechnen:

$$K = \frac{a_1 z_1 k_1 + a_2 z_2 k_2 + \ldots}{a_1 z_1 + a_2 z_2 + \ldots},$$

in der $a_1 a_2 \ldots$ die relativen Mengen der einzelnen Stoffgruppen, $z_1 z_2 \ldots$ die jeder Stoffgruppe zukommende Sauerstoffkapazität und $k_1 k_2 \ldots$ die Werte von k für dieselbe bedeutet.

Die für die Nahrungsmittel in Betracht kommenden Standardzahlen sind nach Voit:

	K in g-kal.	O_2-Kapazität
Pflanzeneiweiß . . .	3298	1,740
Tierisches Eiweiß . .	3273	1,721
Fett	3271	2,863
Kohlehydrate . . .	3525	1,156

[1]) E. Voit, Die Berechnung der Verbrennungswärme mittels der Elementarzusammensetzung. Zeitschr. Biol. **44**, 345 (1905).

	K in g-Kal.	O_2-Kapazität für 1 g	Verbrennungswärme für 1 g in Grammkalor.	
			gefunden	berechnet mit Mittelwert von K
Niedere Fettsäuren				
Essigsäure	3272	1,067	3490	3494
Buttersäure	3278	1,818	5959	5954
Mittel	3275			
Hohe feste Fettsäuren				
Kaprinsäure	3255	2,605	8478	8487
Laurinsäure	3257	2,720	8859	8862
Palmitinsäure . . .	3259	2,875	9369	9367
Stearinsäure	3259	2,930	9549	5546
Behensäure	3260	3,012	9819	9813
Mittel	3258			
Hohe flüssige Fettsäuren				
Ölsäure	3288	2,893	9514	9466
Elaidinsäure	3266	2,893	9448	9466
Erukasäure	3271	2,982	9755	9757
Brassidinsäure . . .	3264	2,982	9734	9757
Mittel	3272			
Künstliche Fette				
Trilaurin	3272	2,734	8945	8943
Trimyristin	3273	2,814	9211	9205
Trierucin	3274	2,980	9728	9748
Tribrassidin	3264	2,980	9728	9748
Mittel	3271	2,877		
Natürliche Fette				
Tierfett	3293	2,884	9500	9434
Butterfett	3248	2,843	9231	9299
Mittel	3271	2,863		
Kohlehydrate				
Xylose	3511	1,067	3746	3752
d-Glukose	3508	1,067	3743	3752
Maltose	3520	1,123	3949	3950
Stärke	3530	1,185	4183	4168
Mittel	3517			

	K in g-Kal.	O_2-Kapazität für 1 g	Verbrennungswärme für 1 g in Grammkalor.	
			gefunden	berechnet mit Mittelwert von K
N-haltige Zersetzungsprodukte				
Glykokoll	3258	0,960	3128	3114
Alanin	3231	1,348	4356	4373
Leucin	3242	2,015	6533	6537
Mittel	3244			
Asparaginsäure	3211	0,902	2896	2900
Asparagin	3218	1,091	3511	3508
Mittel	3215			
Tyrosin	3266	1,812	5918	5911
Hippursäure	3258	1,743	5678	5686
Mittel	3262			
Sarkosin	3343	1,348	4507	4501
Kreatin	3335	1,282	4275	4281
Mittel	3339			
Harnstoff	3171	0,800	2537	2549
Harnsäure	3198	0,857	2741	2730
Guanin	3190	1,219	3885	3884
Mittel	3186			
Eiweißkörper				
Pflanzenfibrin	3307	1,797	5942	5927
Legumin	3291	1,760	5793	5804
Konglutin	3295	1,663	5479	5484
Mittel	3298			
Serumalbumin	3204	1,847	5918	5986
Eieralbumin	3176	1,806	5735	5853
Fleischfaser	3288	1,740	5721	5639
Blutfibrin	3165	1,781	5637	5772
Vitellin	3298	1,742	5745	5646
Kasein	3265	1,795	5858	5818
Syntonin	3244	1,821	5908	5902
Pepton	3285	1,613	5299	5228
Mittel	3241			
Chondrin	3233	1,587	5131	5128
Ossein	3214	1,568	5040	5056
Elastin	3240	1,840	5961	5945
Wollfaser	3236	1,703	5510	5502
Mittel	3231			

Liegt z. B. eine Mischung von a_1 g Eiweiß und a_2 g Kohlehydraten (Reis) vor, so ist

$$k_1 = 3,30 \qquad z_1 = 1,74$$
$$k_2 = 3,53 \qquad z_2 = 1,16$$

Setzt man $a_1 + a_2 = 100$ und $a_1 = 100 - a_2$, so erhält man

$$K_0 = \frac{574,2 - 1,648\, a_2}{174,0 - 0,58\, a_2},$$

worin a_2 die in 100 g enthaltene Menge Kohlehydrate bedeutet. Setzt man nun der Reihe nach für a die Werte 0, 20, 40, 60, 80, 100, so erhält man für k die nachstehenden Zahlen:

a	0 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
k	3,30	3,33	3,37	3,42	3,47	3,56

Es ist ersichtlich, daß ein Zuwachs von 20 % Kohlehydrate den Quotienten nur um 0,03 bis 0,06 Kal. d. h. um 0,9 bis 1,8 % ändert. Da die Quotienten aller übrigen in Frage kommenden Stoffe einander viel näher stehen, als diejenigen von Eiweiß und Kohlehydraten, so wird eine Änderung des Mischungsverhältnisses, wenn der Gehalt an Kohlehydraten gleich bleibt, noch einen viel geringeren Einfluß auf den mittleren Quotienten ausüben (O. Krummacher)[1]).

Im Jahre 1883 berechnete A. Lilienfeld[2]) nach Zuntz die Wärmemenge, die ein Gramm Kohlensäure gibt, entstanden aus Verbrennung von Eiweiß, dann aus Fett, dann aus Kohlehydraten, und die anderseits ein Gramm Sauerstoff liefert, indem es zur Oxydation der genannten Substanzen dient.

1 g *Eiweiß* enthält .	0,535 g C	0,071 g H	0,156 g N	0,238 g O
es bilden sich daraus				
0,334 g Harnstoff mit .	0,067 g C	0,022 g H	0,156 g N	0,089 g O
somit bleiben noch . . .	0,468 g C	0,049 g H	—	0,149 g O
die 0,149 g O brauchen zur				
Bildung von H_2O. . .	—	0,019 g H	—	—
dann bleiben	0,468 g C	0,030 g H	—	—

Zur Verbrennung dieser Menge C zu CO_2 sind nötig

$$\frac{0,468 \times 32}{12} = 1,248 \text{ g O}$$

Zur Verbrennung dieser Menge Wasserstoff zu H_2O sind nötig

$$\frac{0,030 \times 16}{2} = 0,240 \text{ g O}$$

Es sind also zur Verbrennung von 1 g Eiweiß nötig 1,488 g O, während zugleich entstehen $1,248 + 0,468 = 1,716$ g CO_2.

---

[1]) O. Krummacher, Über d. Brennwert d. Sauerstoffes. Zeitschr. Biol. **44**, 362 (1903).

[2]) A. Lilienfeld, Untersuchungen über d. Gaswechsel fiebernder Tiere. Pflüg. Archiv **32**, 337 (1883).

[3]) Landw. Jahrb. **1879**, 65.

Da aus 1 g Eiweiß 0,334 g Harnstoff entsteht, d. h. ein Drittel des Eiweißes verläßt den Körper als Harnstoff, da ferner die Verbrennungswärme des Eiweißes 2,350 Kalorien (zu niedrig) ist, so entspricht dem aus 1 g Eiweiß entstehenden Harnstoff eine Wärmemenge von $\frac{2,350}{3} = 0,783$ Kal. Zieht man nun diese Menge von 5,890 (Mittel der für Kasein und Fibrin von Danilewski gefundenen Brennwerte) ab, so bleiben als der wahre Verbrennungswert des Eiweißes **5,107** Kal.

Aus 1 g Eiweiß entsteht 1,716 g CO_2, also entspricht der Bildung von 1 g CO_2 aus Eiweiß die Bildung von

$$\frac{5,107}{1,716} = \mathbf{2,974}\ \text{Kal.}$$

Zur Verbrennung von 1 g Eiweiß ist 1,488 g O nötig, also entspricht dem Verbrauch von 1 g O zur Verbrennung von Eiweiß die Bildung von $\frac{5,107}{1,488} = \mathbf{3,432}$ Kal.

Lilienfeld ermittelte auf ähnliche Weise folgende Werte:

	Bildung von 1 g CO_2 entspricht	Verbrauch von 1 g O entspricht
Eiweiß	2,974 Kal.	3,432 Kal.
Fett	3,453 „	3,368 „
Traubenzucker	2,687 „	3,695 „
Stärke	2,751 „	3,783 „
Rohrzucker	2,703 „	3,717 „

Diese Werte berechtigen, die Sauerstoffaufnahme als proportional der Wärmebildung zu setzen (die Zahlen sind nicht absolut einwandsfrei, da Lilienfeld der Berechnung die nach den älteren Methoden gewonnenen Verbrennungszahlen zugrunde legt).

Zuntz und Hagemann[1]) wenden folgendes Rechnungsverfahren an.

Der Brennwert des Eiweißes ist 5,711 Kal. (Stohmann) pro 1 g bei 52,64 % C, 7,08 % H, 16,00 % N, 1,03 % S, 23,12 % O.

1 g N im Eiweiß entspricht also einer Wärmemenge von 35,594 Kal. Unter der Annahme, daß der ganze Kohlenstoff und Stickstoff eines Pferdeharnes mit 172,7 g C und 113,1 g N nur als Harnstoff und Hippursäure vorhanden seien, so kann man, da im Harnstoff N : C = 7 : 3 und in der Hippursäure N : C = 7 : 54 ist, die folgende Gleichung aufstellen:

$$\frac{54}{7}x + \frac{3}{7}(113,1 - x) = 172,7$$

Aus dieser Gleichung berechnet sich der in Hippursäure enthaltene Stickstoff zu 17,05 g und im Harnstoff zu 96,05 g.

---

[1]) Zuntz und Hagemann, Untersuch. über d. Stoffwechsel d. Pferdes bei Ruhe und Arbeit. 1898.

Der Verbrennungswert von 1 Molekül = 179 g Hippursäure ist nach Berthelot 1012,9 Kal., nach Stohmann 1014,5 Kal., der von Harnstoff ist pro 60 g 151,5 Kal. bezw. 152,2 Kal. Also entspricht 1 g N aus Hippursäure 72,407 Kal., aus Harnstoff 5,423 Kal.

Hiernach berechnet sich der Verbrennungswert der Hippursäure mit 17,05 g N auf 1234,5 Kal., jener des Harnstoffs mit 96,05 g N auf 520,9 Kal., in Summa 1755,4 Kal., entsprechend 113,1 g N im Harne. Einem Gramm N im Harn entspricht dann ein Verbrennungswert von $\frac{1755,4}{113,1} = 15,521$ Kal. Das in der Nahrung resorbierte Eiweiß lieferte also auf je 1 g Stickstoff, der im Harn wieder erscheint, dem Körper eine Energiemenge = 35,694 — 15,521 = 20,173 Kal.

Eine Kontrolle dieses Rechnungsverfahrens bietet ein von Kellner mit zwei Ochsen ausgeführter Versuch. Er bestimmte nicht nur den Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt des Harnes, sondern auch den Brennwert und fand folgende Zahlen für den Tagesharn:

	Vers. I	Vers. II
Stickstoff	61,28 g	46,63 g
Kohlenstoff	203,20 „	161,30 „
Verbrennungswärme .	1945,0 kal.	1549,4 Kal.
Hippursäure . . .	145,00 g	126,4 g

Bei Anwendung ihres Rechnungsverfahrens fanden Zuntz und Hagemann

Vers. I:	24,285 g N in Hippursäure entspr.	1758,4 Kal.	
	36,995 g N „ Harnstoff „	200,6 „	
	im ganzen	1959,0 Kal.	berechnet
	von Kellner gefunden	1945,0 „	
Vers. II:	19,396 g N in Hippursäure entspr.	1404,4 Kal.	
	27,234 g N „ Harnstoff „	147,7 „	
	im ganzen	1552,1 Kal.	berechnet
	von Kellner gefunden	1549,4 „	

14. Verbrennungs- und Bildungswärme organischer Verbindungen nach J. Thomsen

in großen mittleren Kalorien, bezogen auf Grammolekül und auf die Temperatur 18° bei konstantem Druck.

	Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. bei konstantem Druck Kal.	Bildungswärme	
				bei konstantem Druck Kal.	bei konstantem Volumen Kal.
Aceton	C_3H_6O	58	437,25	58,71	57,26
Acetaldehyd	C_2H_4O	44	281,90	48,74	47,87
Acetonitril	C_2H_3N	41	312,14	—15,68	—16,26
Äthan	C_2H_6	30	370,44	28,56	27,40
Äthylbromid	C_2H_5Br	109	341,82	23,00	21,84
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	64	334,11	30,71	29,55
Acetylen	C_2H_2	26	310,05	—47,77	—47,77
Äthylen	C_2H_4	28	333,35	—27,10	—32,90
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	98,9	296,36	34,28	33,12
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	98,9	296,41	34,23	33,07
Äthyljodid (Jod fest)	C_2H_5J	155,9	359,16	56,60	47,90
„ („ gasförm.)	„	155,9	353,73	110,9	99,30
Äthylalkohol	C_2H_6O	46	340,53	58,47	57,02
Äthylenglykol	$C_2H_4(OH)_2$	62	298,11	100,89	99,15
Äthylnitrat	$C_2H_5NO_3$	91	324,04	40,78	38,75
Äthylnitrit	$C_2H_5 . NO_2$	75	334,21	30,61	28,87
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	88	546,57	114,71	112,39
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	74	400,06	95,90	94,16
Äthylamin	C_2H_7N	45	415,67	17,51	15,77
Äthylenoxyd	C_2H_4O	44	312,55	18,09	17,22
Äthylsulfhydrat	$C_2H_5 . SH$	62	455,65	14,43	13,27
Allylalkohol	C_3H_6O	58	464,76	31,20	29,75
Allylbromid	C_3H_5Br	121	462,12	—3,40	—15,00
Allylchlorid	C_3H_5Cl	76,5	454,68	71,00	59,40
Allylen	C_3H_4	40	467,55	—39,95	—40,53
Allylsenföl	C_3H_5NCS	99	675,36	—45,54	—46,70
Ameisensäure	CH_2O_2	46	63,39	95,93	95,35
Ameisensäuremethylester	$C_2H_4O_2$	60	241,21	89,43	88,27
Ameisensäureäthylester	$C_3H_6O_2$	74	400,06	95,90	94,16
Ameisensäurepropylester	$C_4H_8O_2$	88	558,80	102,48	100,16
Ameisensäureallylester	$C_4H_6O_2$	86	527,90	65,02	63,28
Ameisensäureisobutylester	$C_5H_{10}O_2$	102	719,90	106,70	103,80
Amylamin	C_5H_7N	87	531,28	—1,14	—2,88
Amylnitrit	$C_5H_{11}NO_2$	117	812,64	48,14	44,66
Anilin	C_6H_7N	93,1	838,47	—17,45	—19,19
Anisol	C_7H_8O	108,1	936,30	15,86	13,83
Benzol	C_6H_6	78,1	799,35	—12,51	—13,67
Blausäure	HCN	27,1	158,62	—27,48	—27,48

	Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. bei konstantem Druck Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck Kal.	Bildungswärme bei konstantem Volumen Kal.
Chloraceton	$C_3H_6Cl_2$	92,5	453,88	42,08	40,34
Chloroform	$CHCl_3$	119,4	107,03	24,11	23,53
Cyan	C_2N_2	52	259,62	—65,70	—65,70
Diallyl	C_6H_{10}	82,1	932,82	—9,26	—11,58
Diäthyläther	$C_4H_{10}O$	74	659,60	70,04	67,49
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	73,2	734,50	29,32	26,42
Diallyläther	$C_6H_{10}O$	98	911,10	12,46	98,50
Dimethyläther	C_2H_6O	54	349,36	49,64	48,19
Diäthylsulfid	$(C_2H_5)_2S$	90	772,17	28,55	26,23
Dimethylsulfid	$(CH_3)_2S$	62	457,35	12,73	11,57
Dimethylketon s. Aceton	—	—	—	—	—
Diisopropyl	C_6H_{14}	86,1	999,20	61,08	57,60
Dipropargyl	C_6H_6	78,1	882,88	—96,04	—97,20
Dimethyläthylkarbinol	$C_5H_{12}O$	88	810,45	84,51	81,32
Dimethylamin	C_2H_7N	45	420,46	12,72	10,98
Diäthylkarbonat	$(C_2H_5)_2CO_3$	118	674,10	152,50	149,31
Dimethylkarbonat	$(CH_3)_2CO_3$	90	357,57	138,39	136,36
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	225,35	105,29	104,13
Essigsäureanhydrid	$C_4H_6O_3$	102,1	460,07	132,85	130,82
Essigsäuremethylester	$C_3H_6O_2$	74,1	399,24	96,72	94,98
Essigsäureäthylester	$C_4H_8O_2$	88	546,57	114,71	112,39
Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	820,07	74,89	71,70
Isobutylaldehyd	C_4H_8O	72	440,72	55,24	53,79
Isobutylamin	$C_4H_{11}N$	73	725,36	38,46	35,56
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	74	658,49	71,15	68,54
Isobuttersäuremethylester	$C_5H_{10}O_2$	102	716,94	109,66	106,76
Isobutylnitrit	$C_4H_9NO_2$	103	647,66	47,80	44,90
Isoamylen	C_5H_{10}	70	807,63	18,97	16,65
Isobutylen	C_4H_8	56	650,62	10,66	8,92
Isobutylchlorid	C_4H_9Cl	92	650,09	45,87	43,05
Isopropylalkohol	C_3H_8O	72	493,32	71,00	68,97
Kohlenstoffoxysulfid	COS	60	131,01	—37,03	37,32
Mesitylen	C_9H_{12}	120	1282,31	0,49	—2,41
Methan	CH_4	16	211,93	21,75	21,17
Methylalkohol	CH_4O	32	182,23	51,45	50,58
Methylallyläther	C_4H_8O	72	627,20	34,08	32,05
Methylamin	CH_5N	31,1	258,32	9,54	8,38
Methyläthyläther	C_3H_8O	72	505,87	58,45	56,42
Methylbromid	CH_3Br	95	184,71	14,79	14,21
Methylchlorid	CH_3Cl	50,5	176,95	22,55	21,97
Methyljodid	CH_3J	141,9	196,08	3,42	2,84
Methylpropargyläther	C_4H_6O	70	603,83	—10,91	—12,36
Methylpropylketon	$C_5H_{10}O$	86	754,19	72,41	69,40

	Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. bei konstantem Druck Kal.	Bildungswärme	
				bei konstantem Druck Kal.	bei konstantem Volumen Kal.
Methylal	$CH_2(OCH_3)_2$	76,1	476,80	88,24	85,92
Methylrhodanid	C_2H_3SN	73,1	389,95	—31,41	—31,99
Methylsenföl	$CH_3 . N . CS$	73,1	392,06	—24,52	—25,10
Methylsulfhydrat . . .	CH_4S	48	298,81	5,95	5,37
Monochloräthylen . . .	C_2H_3Cl	62	298,34	—1,88	—2,46
Monochloräthylenchlorid .	$C_2H_3Cl_3$	132	262,48	33,98	32,82
Monochlorpropylen . . .	C_3H_5Cl	76	453,37	8,41	7,25
Nitroäthan	$C_2H_5NO_2$	75,1	337,94	26,88	25,14
Nitromethan	CH_3NO_2	61,1	180,90	18,60	17,44
Orthoameisensäuremethylester	$CH(OCH_3)_3$	106	599,18	130,46	127,27
Perchlormethan	CCl_4	152	75,93	21,03	20,45
Perchloräthylen	C_2Cl_4	165,8	195,07	—1,15	—1,73
Phenol	C_6H_6O	94	768,76	18,08	16,63
Phenylchlorid	C_6H_5Cl	112	763,88	—11,22	—12,38
Phosgen	$COCl_2$	98,9	41,82	55,14	54,85
Piperidin	$C_5H_{11}N$	85,2	833,79	26,99	24,09
Propan	C_3H_8	44,1	529,21	35,11	33,37
Propargylalkohol	C_3H_4O	56	431,10	—3,50	—4,37
Propylalkohol	C_3H_8O	60	498,63	65,69	63,66
Propionaldehyd	C_3H_6O	58	440,72	55,24	53,79
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	386,51	109,45	107,71
Propionitril	C_2H_5CN	55	471,45	—9,67	—10,83
Propionsäuremethylester .	$C_4H_8O_2$	88	553,95	107,33	105,01
Propylamin	$C_3H_7 . NH_2$	59	575,74	22,76	20,42
Propylbromid	C_3H_7Br	135	499,29	30,85	29,11
Propylchlorid	C_3H_7Cl	78,5	492,38	37,76	36,02
Propylen, norm.	C_3H_6	42,1	492,74	3,22	2,06
Pseudocumol	C_9H_{12}	120	1281,51	13,10	—15,90
Pyridin	C_5H_5N	79	675,07	—19,37	—20,53
Schwefelkohlenstoff . .	CS_2	76	265,13	—26,01	—25,43
Tetrachlorkohlenstoff . .	CCl_4	153,8	75,93	21,03	20,45
Tetramethylmethan . . .	C_5H_{12}	72	847,1	—	—
Thiophen	C_4H_4S	84	610,64	—15,00	—15,58
Toluol	C_7H_8	92	955,68	—3,52	—5,26
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	101,2	1052,38	42,08	38,02
Trimethylamin	C_3H_9N	59	582,63	15,87	13,55
Trimethylkarbinol . . .	$C_4H_{10}O$	74	641,34	88,30	85,69
Trimethylen	C_3H_6	42	499,43	—3,47	—4,63
Trimethylmethan . . .	C_4H_{10}	58	687,19	42,45	40,13

15. Bildungs- und Verbrennungswärme der

(ausgeführt in der Berthelotschen kalorimetrischen Bombe von Berthelot, Grammoleküle, ausgedrückt in großen mittleren Kalorien, von denen eine für die Entstehung der Substanz aus den Elementen. Für diese gilt, 15 ° C und Atmosphären-

Abkürzungen der

A. = Annales de chimie et de physique.
Bl. = Bulletin de la Societé Chimique.
C. r. = Comptes rendus.
J. B. = Jahresbericht der Chemie.

Nr.		Formel	Molekular-gewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
1	Acetamid	C_2H_5ON	59	4882,1	288,0
2	Acetanilid	C_8H_9NO	135	7527,0	1016,0
3	Acetonitril fl.	C_2H_3N	41	7110,6	291,5
4	Acetal	$C_6H_{14}O_2$	118	—	—
5	Aceton	C_3H_6O	58	7350,6	426,3
6	Acetophenon	C_8H_8O	120	8230,4	987,6
7	Acetylen	C_2H_2	26	1210,4	315,7
8	Acetaldehyd	C_2H_4O	44	6337	278,86
9	Acetylendikarbonsäure .	$C_4H_2O_4$	114	2693,9	307,1
10	Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	130	—	—
11	Acetylharnstoff . . .	$C_3H_6N_2O_2$	102	3540,0	361,1
12	Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4579,8	668,6
13	Äthylalkohol	C_2H_6O	46	7068,0	325,1
14	Äthylamin	C_2H_7N	45	9077,7	408,5
15	Äthylenglykol	$C_2H_6O_2$	62	4543,6	281,4
16	Äthyläther	$C_4H_{10}O$	74	8805,0	661,6
17	Äthan	C_2H_6	30	1236,3	370,9
18	Äthylen	C_2H_4	28	1215,3	340,3
19	Äthylenchlorid . . .	$C_2H_4CO_2$	99	—	—
20	Äthylenjodid fl. . . .	$C_2H_4J_2$	282	1189,07	324,3
21	Äthylendiamin	$C_2H_8N_2$	60	—	—
22	Äthyljodid	C_2H_5J	156	2278,2	355,4
23	Äthylisoeugenol . . .	$C_{12}H_{16}O_2$	192	8338,9	1601,1
24	Äthylidenchlorid . . .	$C_2H_4Cl_2$	99	2701,5	267,4
25	Äthylsulfhydrat . . .	C_2H_6S	62	—	—

wichtigsten organischen Verbindungen

Petit, Matignon, Luginin, Vieille, André, Stohmann usw.) bezogen auf 1 kg Wasser von 15° auf 16° erwärmt. Die Bildungswärmen gelten falls nicht besonders bemerkt, der Aggregatzustand, in dem sie sich bei druck befinden.

Literaturangaben.

J. pr. = Journal für praktische Chemie.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
Sill. = Sillimans American Journal of Science.

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
288,1	72,9	Berthelot u. Fogh, A. Ch. (6) **22**, 18 (1891).	1
1016,8	52,1	Berthelot u. Fogh, A. Ch. (6) **22**, 18 (1891).	2
291,65	0,45	Berthelot u. Petit, A. Ch. (6) **18**, 112 (1889).	3
923,2	125,6	Rivalis, C. r. **122** (1896).	4
426,9	63,0	Berthelot u. Delépine, A. Ch. (7) **21**, 295 (1900).	5
988,5	39,5	Stohmann u. Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 420 (1892).	6
317,5	—58,1	Berthelot, A. Ch. (6) **30**, 556 (1893).	7
279,15	47,45	Berthelot u. Delépine, A. Ch. (7) **21**, 291 (1900).	8
306,2	138,8	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 418 (1892).	9
753,6	—	Luginin, C. r. **121**, 556 (1895).	10
360,9	129,0	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 94 (1893).	11
668,9	240,1	Stohmann, J. pr. Ch. **40**, 210 (1889).	12
325,7	69,3	Berthelot u. Matignon, A. Ch. (6) **27** (1892); C. r. **114**, 1146.	13
409,7	19,8	Berthelot, A. Ch. (5) **23** 244 (1881).	14
281,7	113,3	Stohmann u. Langbein, J. pr. Ch. **45** (1892).	15
651,7	70,5	Stohmann, J. pr. Ch. **35**, 138 (1887).	16
372,3	23,3	Berthelot u. Matignon, A. Ch. (6) **30**, 558 (1893).	17
341,1	—14,6	Berthelot u. Matignon, A. Ch. (6) **30**, 558 (1893).	18
296,4	30,71	Thomsen, Thermochemische Untersuchungen.	19
324,9	1,7	Berthelot, A. Ch. (7) **21**, 305 (1900).	20
705,6	8,8	Berthelot, C. r. **129** (1899).	21
356,0	5,12	Berthelot, A. Ch. (7) **21**, 300 (1900).	22
1602,9	77,1	Stohmann u. Langbein, J. pr. Ch. **46**, 533 (1892).	23
267,1	40,5	Berthelot, Ogier, A. Ch. (5) **23**, 227 (1881).	24
517,2	19,5	Berthelot, C. r. **132** (1901).	25

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
26	Äthylsulfid	$C_4H_{10}S$	90	9191,5	827,2
27	Allylalkohol	C_3H_6O	58	—	—
28	Allozimtsäure	$C_9H_8O_2$	148	7074,0	1047,0
29	Allantoin	$C_4H_6N_4O_3$	158	2625,0	414,8
30	Alanin	$C_3H_7NO_2$	89	4370,7	389,0
31	„	$C_3H_7NO_2$	89	4355,5	387,6
32	Alloxan	$C_4H_4N_2O_4$	144	1737,0	277,9
33	Alloxantin	$C_8H_6N_4O_7 \cdot 2\,H_2O$	322	1823,6	587,1
34	Allyljodid	C_3H_5J	168	2838,4	476,85
35	Aldol	$C_4H_8O_2$	88	—	—
36	Allylen	C_3H_4	40	1181,0	472,4
37	Allylsulfid	$C_6H_{10}S$	114	9348,3	1065,7
38	Ameisensäure	CH_2O_2 u.$(CH_2O_2)2$	46	1365,8	62,8
39	Ameisensäuremethylester	$C_2H_4O_2$	60	3886,6	238,2
40	Ameisensäureäthylester .	$C_3H_6O_2$	74	5289,5	391,4
41	Acelainsäure	$C_9H_{11}O_4$	188	6064,6	1140,1
42	Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	154	9868,8	1519,8
43	Acetylaceton	$C_5H_8O_2$	100	6158,0	615,8
44	Anisursäure	$C_{10}H_{11}NO_4$	209	5433,4	1135,6
45	Amalinsäure	$C_{12}H_{12}N_4O_7$	334	3631,0	1241,9
46	Äthylharnstoff	$C_3H_8N_2O$	88	5362,6	471,9
47	Arabinose	„	—	3714,0	557,1
48	Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	9021,8	—
49	Amylen (Kp. 39°) . .	C_5H_{10}	70	5628,0	—
50	Amylsulfhydrat . . .	$C_5H_{12}S$	104	9313,0	989,35
51	Amylsulfid	$C_{10}H_{22}S$	174	10165,0	1768,75
52	Anethol	$C_{10}H_{12}O$	148	8937,1	1322,7
53	Anisol	C_7H_8O	108	8375,5	904,6
54	Anisaldehyd	$C_8H_8O_2$	136	—	—
55	Anthrachinon	$C_{14}H_8O_2$	208	7442,2	1547,9
56	Angelikasäure	$C_5H_8O_2$	100	6344,6	634,5
57	Anilin	C_6H_7N	93	8794,0	817,8
58	Amidobernsteinsäure s. Asparaginsäure				
59	Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178	9510,1	1692,8
60	Arabit	$C_5H_{12}O_5$	152	4024,6	611,7

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
829,6	33,7	Berthelot, C. r. **132** (1901).	26
442,7	47,2	Luginin, A. Ch. (5) **21** (1880).	27
1047,6	74,4	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 420 (1892).	28
413,8	170,4	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 106 (1893): C. r. **112**, 1263.	29
389,2	135,2	Berthelot u. André, C. r. **128** (1889).	30
387,7	135,8	Stohmann u. Langbein, J. pr. Ch. **44**, 382.	31
276,5	238,7	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 299 (1893).	32
584,7	510,1	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 322 (1893).	33
478,31	—22,9	Berthelot, A. Ch. (7) **21**, 302 (1900).	34
546,9	106,3	Luginin, C. r. **101** (1885).	35
473,6	—52,6	Berthelot u. Matignon, A. Ch. (6) **30**, 560 (1893).	36
1068,1	—16,1	Berthelot, A. Ch. (7) **22**, 325 (1901).	37
62,5	100,5	Berthelot u. Matignon, C. r. **114**, 1147.	38
238,7	94,2	Berthelot u. Delépine, A. Ch. (7) **21**, 293 (1900).	39
391,7	98,2	Berthelot u. Delépine, A. Ch. (7) **21**, 293 (1900).	40
1141,3	256,7	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40** 215 (1889).	41
1521,2	—48,1	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 449 (1887).	42
616,3	131,2	Guinchant, C. r. **121**, 356 (1895).	43
1135,7	183,8	Stohmann, Schmidt, J. pr. Ch. **53**, 354 (1896),	44
1240,6	374,0	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 327 (1893).	45
472,2	86,7	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 79 (1893).	46
557,1	259,4	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **21**, 413 (1890).	47
793,9	—	Luginin, A. Ch. (5) **21**, 142.	48
804,0	12,5	Favre u. Silbermann, A. Ch. (3) **34** (1852).	49
992,0	34,65	Berthelot, A. Ch. (7) **22**, 324 (1901).	50
1775,7	67,5	Berthelot, A. Ch. (7) **22**, 324 (1901).	51
1324,2	29,8	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 415 (1892).	52
905,5	28,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **46**, 533 (1892).	53
967,3	63,1	Delépine Bl. (3) **19** (1898).	54
1548,5	47,7	Valeur, Bl. (3) **19** (1898).	55
635,1	110,9	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 416 (1892).	56
818,5	—13,0	Petit, C. r. **106**, 1089.	57
1694,3	—33,3	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 92 (1889)	58
612,0	272,0	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 320.	59

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
61	Arabinose	$C_5H_{10}O_5$	150	3722,0	558,3
62	Asaron (fest)	$C_{12}H_{16}O_3$	208	7573,5	1575,3
63	Asparagin	$C_4H_8N_2O_3$	132	3396,8	448,4
64	„		132	3514,0	463,8
65	Asparaginsäure . . .	$C_4H_7NO_4$	133	2911,1	387,2
66	„ . . .	„	133	2899,0	385,6
67	Apiol	$C_{12}H_{14}O_4$	222	6751,0	1498,7
68	Azobenzol	$C_{12}H_{10}N_2$	182	8544,0	1555,0
69	Azoxybenzol	$C_{12}H_{10}N_2O$	198	7725,0	1529,5
70	Alloschleimsäure . . .	$C_6H_{10}O_8$	210	2358,8	495,3
71	Atropasäure	$C_9H_8O_2$	148	7056,7	1044,4
72	„	„	148	7049,3	1043,4
73	Allylmalonsäure . . .	$C_6H_8O_4$	144	4431,4	638,1
74	Akonitsäure	$C_6H_6O_6$	174	2737,5	476,3
75	„	„	„	2738,9	476,6
76	„	„	„	2766,2	481,3
77	Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178	9585,6	1706,2
78	Barbitursäure	$C_4H_4N_2O_3$	128	2767,0	354,2
79	Benzamid	C_7H_7ON	121	7041,8	851,9
80	Benzaldehyd	C_7H_6O	106	7941,0	—
81	Benzalaceton (fest) . .	$C_{10}H_{10}O$	146	8608,7	1256,9
82	Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	6345,0	773,1
83	Benzoësäureäthylester .	$C_9H_{10}O_2$	150	—	—
84	Benzoësäuremethylester	$C_8H_8O_2$	136	—	—
85	Benzoësäurephenylester	$C_{13}H_{10}O_2$	198	—	—
86	Benzanilid	$C_{13}H_{11}NO_2$	197	8031,5	1582,2
87	Benzochinonoxim . . .	$C_6H_5NO_2$	123	5817,0	715,5
88	Benzoylalanin	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	6036,8	1165,1
89	Benzoylsarkosin . . .	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	6116,5	1180,5
90	Benzylalkohol	C_7H_8O	108	8249,0	890,9
91	Benzylcyanid	C_8H_7N	117	8744,6	1023,0
92	Benzonitril	C_7H_5N	103	8403,3	865,5
93	Benzol	C_6H_6	78	10041	783,2
94	„	„	78	9977,5	778,25
95	Benzoin	$C_{14}H_{12}O_2$	212	7889	—
96	Benzidin	$C_{12}H_{12}N_2$	184	8477,0	1559,8

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
558,3	256,7	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 305.	60
1576,8	103,3	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 324.	61
448,1	205,1	Berthelot und Andrée, C. r. **128** (1889).	62
463,5	188,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 388 (1891).	63
386,8	231,9	Berthelot u. Andrée, C. r. **128** (1889).	64
385,2	232,3	Stohmann u. Langbein, J. pr. Ch. **44**, 386 (1891).	65
1499,6	114,1	Stohmann u. Langbein, J. pr. Ch. **46**, 533 (1892).	66
1555,8	—83,4	Petit, C. r. **106**, 1668.	67
1530,6	—57,1	Petit, C. r. **106**, 1668.	68
495,5	414,5	Fogh, C. r. **114**, 923.	70
1045,0	77,0	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 418 (1892).	71
1044,0	77,0	Ossipow, C. r. **108**, 811 (1889).	72
638,1	201,9	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 417 (1892).	73
475,4	295,6	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 417 (1892).	74
475,7	295,3	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 207.	75
480,4	290,6	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 207.	76
1707,6	—46,6	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 444 (1887).	77
353,3	161,8	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 292 (1893).	78
852,3	49,3	Berthelot u. Fogh, A. Ch. (6) **22** (1891).	79
841,7	23,3	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 420 (1892).	80
1258,1	26,9	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 420 (1892).	81
772,8	92,2	Berthelot, Recoura, A. Ch. (6) **13**, 315 (1888).	82
1099,3	91,7	Stohmann, J. pr. Ch. **45** (1892).	83
944,0	84,0	Stohmann, J. pr. Ch. **45** (1892).	84
1505,2	61,8	Stohmann, J. pr. Ch. **40** (1889).	85
1583,7	20,6	Berthelot, André, A. Ch. (6) **22**, 24.	86
715,4	22,9	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 536 (1888).	87
1165,5	154,0	Stohmann, J. pr. Ch. **53**, 352 (1896).	88
1180,9	138,6	Stohmann, J. pr. **53**, 352 (1896).	89
891,8	44,3	Schmidlin, C. r. **136**, 1560.	90
1023,8	—27,9	Berthelot, Petit, A. Ch. **18**, 124 (1889).	91
865,9	—33,1	Berthelot u. Petit, A. Ch. (6) **18**, 117 (1889).	92
784,1	4,1	Berthelot, A. Ch. (5) **23**, (1881).	93
779,2	4,3	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 80 (1889).	94
1672,5	57,5	Stohmann, Z. ph. Ch. **6** (1888).	95
1560,9	—18,2	Petit, A. Ch. (6) **18**, 169 (1888).	96

Nr.		Formel	Molekular-gewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
97	Benzophenon	$C_{13}H_{10}O$	182	8554,6	1556,9
98	Benzylamin	C_7H_9N	107	9043,0	967,6
99	Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	6322,3	771,4
100	„	„	„	6322,1	771,3
101	Betelphenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	4839,4	1285,7
102	Betelphenolbenzoat . .	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7701,2	2063,9
103	Benzylalkohol	C_7H_8O	108	8289,5	895,2
104	Benzylchlorid	C_7H_7Cl	126,5	7001,5	885,7
105	Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	340	9801,4	3332,5
106	Behenolsäure	$C_{22}H_{40}O_2$	336	9672,3	3249,9
107	Brassidinsäure . . .	$C_{22}H_{42}O_2$	338	9717,7	3284,6
108	Bernsteinsäure . . .	$C_4H_6O_4$	118	3026,3	357,1
109	„ . . .	„	118	3006,2	354,7
110	Bernsteinsäureanhydrid .	$C_4H_4O_3$	100	3711,6	371,2
111	„ .	„	100	3731,0	373,1
112	Benzalmalonsäure . .	$C_{10}H_8O_4$	192	5504,2	1056,8
113	Benzylmalonsäure . .	$C_{10}H_{10}O_4$	194	5595,9	1085,6
114	Bernsteinsäuredimethyl-ester, flüssig . . .	$C_6H_{10}O_4$	146	4850,7	708,2
115	„ fest	„	—	4817,0	703,3
116	Bernsteinsäurenitril . .	$C_4H_4N_2$	80	6824,8	545,0
117	Bernsteinsäurediäthyl-ester	$C_8H_{14}O_4$	174	8757,3	—
118	Behenolsäure	$C_{22}H_{40}O_2$	336	9671,8	3249,7
119	Bromäthyl, Br. flüssig .	C_2H_5Br	109	3012,8	328,4
120	Brommethyl, Br. flüssig	CH_3Br	95	1898,8	180,4
121	Blausäure	CNH	27	—	—
122	Borneol (rac.)	$C_{10}H_{18}O$	154	—	—
123	Brenzkatechin	$C_6H_6O_2$	110	6226,3	684,9
124	Buttersäure n	$C_4H_8O_2$	88	—	—
125	Buttersäure-iso . . .	„	—	—	—
126	Carvakrol	$C_{10}H_{14}O$	150	9032	1354,8
127	Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	172	—	—
128	Capronsäure-n	$C_6H_{12}O_2$	116	7155	—
129	Carbaminsaures Ammon	$CO_2N_2H_6$	78	—	—
130	Chloräthyl	C_2H_5Cl	64,5	5068,2	—

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
1558,1	8,9	Stohmann, Z. ch. **10**, 420 (1892).	97
968,6	2,0	Petit, A. Ch. (6) **18**, 124 (1888).	98
771,7	93,3	Stohmann, Kleber, Langbein.	99
771,6	93,0	Berthelot u. Louguinine, A. Ch. (6) **31**, 331 (1888).	100
1286,9	67,1	Stohmann u. Langbein, J. pr. Ch. **46**, 533 (1892).	101
2065,4	84,6	Stohmann u. Langbein. J. pr. Ch. **46**, 533 (1892).	102
895,3	38,7	Stohmann, J. pr. Ch. **36**, 4 (1887).	103
886,6	19,9	Schmidlin, C. r. **136**, 156 (1903).	104
3338,3	247,7	Stohmann, Langbein, **42**, 378 (1890).	105
3255,1	192,9	Stohmann, Langbein, **42**, 378 (1890).	106
3290,1	226,9	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **42**, 369 (1890).	107
356,8	228,2	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, (207) (1889).	108
354,4	228,6	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 16 (1891).	109
370,9	143,1	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 215 (1891).	110
372,8	141,2	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 215 (1891).	111
1056,8	159,2	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 419 (1892).	112
1085,6	199,1	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 419 (1892).	113
708,5	200,5	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. 40, 350 (1889).	114
703,6	205,4	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 350	115
545,0	—32	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **18**, 134. [(1892).	116
1007,7	230,1	Luginin, A. Ch. (6) **8** (1886).	117
3254,9	193,1	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. **10**, 416 (1892).	118
329,5	33,7 fl.	Berthelot, A. Ch. (5) **23**, 221 (1881).	119
180,4	17,1 gasf.	Berthelot, A. Ch. (5) **23**, 220 (1881).	120
159,3	—29,5 „	Berthelot, A. Ch. (5) **23**, 258 (1881).	121
1476,5	87,9	Luginin, A. Ch. (5) **23**, (1881).	122
685,2	85,8	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 333 (1892).	123
524,4	127,6	Stohmann, J. pr. Ch. **49**, 108 (1894).	124
517,8	135,2	Luginin, A. Ch. (6) **11** (1887).	125
1354,8	68,2	Stohmann, J. pr. Ch. **34**, 319 (1886).	126
1458,3	171,7	Stohmann, J. pr. Ch. **49**, 107 (1894).	127
830,2	149,6	Luginin, A. Ch. (5) **25** (1882).	128
49,0	158,0	Raabe, Jahresb. Chem. **1882**.	129
326,9	45,5	Berthelot, A. Ch. (5) **23** (1881).	130

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol Kal.
131	Chloressigsäure	$C_2H_3ClO_2$	94,5	1812,0	171,3
132	Chinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	324	8216	2661,3
133	Chinolin	C_9H_7N	129	8700	1122,3
134	Chloranilsäure (Dioxydichlorchinon)	$C_6H_2Cl_2O_2$	176	2331,6	487,3
135	Chlorchinon	$C_6H_3ClO_2$	142,5	4340,6	618,5
136	Chlorhydrochinon	$C_6H_5ClO_2$	144,5	4481,7	647,6
137	Cholesterin	$C_{26}H_{44}O$	372	10312,8	3836,4
138	Chinon	$C_6H_4O_2$	108	6061,3	654,6
139	„	—	—	6096,6	658,4
140	„	—	—	6102,0	659,0
141	Cinchonin	$C_{19}H_{22}N_2O$	294	—	—
142	Cuminsäure (p. Isopropylbenzoësäure)	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7544,9	1237,4
143	„ „	„	„	7553,3	1239,3
144	Chlormethyl	CH_3Cl	50,5	—	—
145	Chrysen	$C_{18}H_{12}$	228	—	—
146	Chloroform	$CHCl_3$	119,5	748,1	89,4
147	„	„	„	838,05	100,15
148	Coniin	$C_8H_{17}N$	127	—	—
149	Citrakonsäure	$C_5H_6O_4$	130	3692,2	480,0
150	„	„	„	3715,3	483,0
151	„	„	„	3723,5	484,1
152	Crotonaldehyd	C_4H_6O	70	—	—
153	Crotonsäure	$C_4H_6O_2$	86	5554,2	477,7
154	Cyanessigsäure	$C_3H_3NO_2$	85	—	—
155	Cyanessigsäuremethylester	$C_4H_5NO_2$	99	4769	472,1
156	Cyanessigsäureäthylester	$C_5H_7NO_2$	113	5571	629,5
157	Cyan	C_2N_2	52	5048,0	262,5
158	Citren	$C_{10}H_{16}$	136	10817,3	1471,1
159	Cymol	$C_{10}H_{14}$	134	10526,0	1410,5
160	Cholestrophan (Dimethylparabansäure)	$C_5H_6N_2O_3$	142	—	—
161	Carvol	$C_{10}H_{14}O$	150	9165	1374,7

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
171,0	125,9	Berthelot, A. Ch. (5) **28**, 565 (1893).	131
2663,7	50,5	Berthelot, Gaudechon, C. r. **136** (1903).	132
1123,0	—32,8	Delépine, Bl. (3) **19** (1898).	133
486,2	158,4	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 507 (1888).	134
618,2	56,0	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 487 (1888).	135
647,6	95,6	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 487 (1888).	136
3843,0	129,9	Berthelot, André, C. r. **128**, 960 (1889).	137
654,6	49,2	Berthelot, Luginin, A. Ch. (6) **13**, 333 (1888).	138
658,4	45,4	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 333 (1888).	139
659,0	45,2	Berthelot, Recoura, A. Ch. (6) **13**, 309 (1888).	140
2546,2	4,7	Berthelot, Gaudechon, C. r. **136** (1903).	141
1238,6	115,4	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 136 (1889).	142
1237,7	116,0	Berthelot, Luginin, A. Ch. (6) **13**, 333 (1888).	143
173,7	29,0	Berthelot, A. Ch. (5) **23** (1881).	144
2140,3	—34,3	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 54 (1892).	145
89,2	53,9	Berthelot, A. Ch. (6) **28** (1893).	146
99,95	43,2	Berthelot, Matignon, A. Ch. (8) **23**, 537.	147
1275,5	65,4	Berthelot, C. r. **129** (1899).	148
479,7	197,3	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 417 (1892).	149
482,7	194,3	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 192 (1881).	150
483,8	193,2	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 193 (1881).	151
542,3	41,9	Luginin, C. r. **100** (1885).	152
478,0	105,0	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 416 (1892).	153
299,0	87,2	Guinchant, C. r. **121** (1895).	154
471,9	77,8	Guinchant, C. r. **121** (1895).	155
629,7	83,3	Guinchant, C. r. **121** (1895).	156
262,5	—73,9	Berthelot, A. Ch. 18 (1889).	157
1473,3	18,7	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **23**, 541.	158
1412,5	10,5	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 412 (1892).	159
538,6	138,4	Matignon, C. r. **113**, 550.	160
1374,8	48,3	Stohmann, Rodatz, Herzberg, J. pr. Ch. **34**, 322 (1889).	161

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
162	Chinasäure	$C_7H_{12}O_6$	192	4342	833,7
163	Dibrassidin	$C_{47}H_{88}O_5$	732	9484,1	6942,3
164	Dierucin	$C_{47}H_{88}O_5$	732	9519,4	6968,2
165	Dioxybehensäure . . .	$C_{22}H_{44}O_4$	372	8684,4	3230,6
166	Dijodsalizylsäure . . .	$C_7H_4O_3J_2$	390	1795,2	700,2
167	Dextrin	$C_6H_{10}O_5$	162	4180,4	677,1
168	„	„	„	4112,3	666,2
169	Diäthylanilin	$C_{10}H_{15}N$	149	—	—
170	Diazobenzolnitrat . . .	$C_6H_5N_2NO_3$	167	4694,0	783,9
171	Dextrose	$C_6H_{12}O_6$	180	3742,6	673,7
172	Dextrose	$C_6H_{12}O_6$	180	3754,0	675,7
173	Dimethylbernsteinsäure sym.	$C_6H_{10}O_4$	146	4618,0	674,2
174	Dimalonsäuretetramethyl	$C_{10}H_{14}O_8$	262	3992,3	1046,0
175	Diglykolamidsäure . .	$C_4H_7NO_4$	133	2983,1	396,7
176	Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	73	9918	—
177	Dibenzalaceton . . .	$C_{17}H_{14}O$	234	8920,0	2087,3
178	Dibenzyl	$C_{14}H_{14}$	182	10045,6	1828,3
179	Dihydrobenzol	C_6H_8	80	10584,5	846,8
180	Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	147	4601,0	676,4
181	Dimethylamin	C_2H_7N	45	9458	—
182	Dimethylanilin	$C_8H_{11}N$	121	—	—
183	Dihydrophtalsäure . .	$C_8H_8O_4$	168	5018,2	843,1
184	Dihydroterephtalsäure △ 2,5	„	„	5032,2	845,4
185	„ △ 1,4	„	„	4976,6	836,1
186	„ △ 1,5	„	„	5015,8	842,7
187	Dinitrobenzol o . . .	$C_6H_4(NO_2)_2$	168	4194,0	704,6
188	„ m . . .	„	„	4155,4	698,1
189	„ p . . .	„	„	4144,0	696,5
190	Dioxindol	$C_8H_7NO_2$	149	6143,2	915,3
191	Diphenylamin	$C_{12}H_{11}N$	169	—	—
192	Diphenylharnstoff, sym. .	$C_{13}H_{12}ON_2$	212	—	—
193	„ asym.	„	„	—	—
194	Diphenylkarbinol . . .	$C_{13}H_{12}O$	184	8763,6	1612,5
195	Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	154	9796,8	1508,7
196	Diphenylmethan . . .	$C_{13}H_{12}$	168	9870,0	1658,2

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
833,7	238,3	Berthelot, Recoura, A. Ch. (6) **12**, 342 (1888).	162
6953,7	500,3	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **42**, 370 (1890).	163
6979,5	474,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **42**, 370 (1890).	164
3235,5	350,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **42**, 382 (1890).	165
699,9	98,3	Berthelot, A. Ch. (6) **21**, 304 (1900).	166
667,2	241,7	Berthelot, Vieille, A. C. (6) **10**, 461 (1887).	167
666,2	242,8	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 338 (1892).	168
1451,8	5,7	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 54 (1892).	169
782,9	—47,4	Berthelot, Vieille, A. Ch. (5) **27**, 196.	170
673,7	304,3	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 309 (1892).	171
675,7	302,3	Gibson, Stoors, School, III Rep.	172
674,5	234,5	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. **10**, 418 (1892).	173
1045,7	377,3	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 420 (1892).	174
396,3	221,2	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. **10**, 422 (1892).	175
724,4	31,1	Muller, Bl. (2) **44** (1895).	176
2089,0	—8,0	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 420 (1892).	177
1830,2	—31,2	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 451 (1887).	178
848,0	—8,0	Stohmann, J. pr. Ch. **48**, 450 (1893).	179
676,7	36,7	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6), **23**, 510.	180
426,0	3,5	Muller, Bl. (2) **44** (1885).	181
1142,9	—11,3	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 54 (1892).	182
843,1	184,9	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **43**, 3 u. 538.	183
845,4	182,6	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **43**, 3 u. 538.	184
836,1	191,9	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **43**, 3 u. 538.	185
842,7	185,3	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **43**, 3 u. 538.	186
705,5	—1,5	Berthelot, Matignon, C. r. **113**, 246.	187
697,0	5,0	Berthelot, Matignon, C. r. **113**, 246.	188
695,4	6,6	Berthelot, Matignon, C. r. **113**, 246.	189
915,7	80,2	d'Aladern, C. r. **116** (1893).	190
1536,9	—29,4	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 54 (1892).	191
1612,8	23,2	Stohmann, Hausmann, J. pr. Ch. **55**, 264 (1897).	192
1614,2	21,8	Stohmann, Hausmann, J. pr. Ch. **55**, 264 (1897).	193
1613,9	26,0	Schmidlin, C. r. **136**, 1561 (1903).	194
1510,1	—37,1	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 448 (1887).	195
1659,9	—20,0	Schmidlin, **136**, 1560 (1903).	196

Nr.		Formel	Mole-kular-gewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
197	Desoxyamalinsäure . .	$C_{12}H_{14}N_4O_6$	310	4266,0	1322,6
198	Dichlorbenzochinon 2—6	$C_6H_2Cl_2O_2$	177	3282,1	580,9
199	Dichlorhydrochinon 2—6	$C_6H_4Cl_2O_2$	179	3441,2	615,9
200	Dimethylparabansäure .	$C_5H_6N_2O_3$	142	3796,0	539,1
201	Dioxyanthrachinon . .	$C_{14}H_8O_4$	240	6052,9	1452,7
202	Diphenilin	$C_{12}H_{12}N_2$	184	8487,0	1561,6
203	Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	154	9693,9	1492,8
204	Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	182	4013,7	729,1
205	„	—	—	3975,9	723,6
206	Durol (Tetramethyl-benzol sym) . . .	$C_{10}H_{14}$	134	10387,1	1391,9
207	Elaidinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282	9432,3	2659,9
208	Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	338	9738,6	3291,7
209	Erythrit	$C_4H_{10}O_4$	122	4132,3	504,1
210	Erythrit	$C_4H_{10}O_4$	122	4117,6	502,3
211	„	„	—	4112,5	501,7
212	Eugenolacetat	$C_{12}H_4O_3$	206	7268,6	1497,3
213	Eugenolbenzoat . . .	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7700,7	2063,8
214	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	3491,1	209,4
215	Essigsäureanhydrid . .	$C_4H_6O_3$	102	—	—
216	Essigsäureäthylester .	$C_4H_8O_2$	88	—	—
217	Essigsäuremethylester .	$C_3H_6O_2$	74	—	—
218	Eugenol, flüssig . . .	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7839,7	1285,7
219	Formamid	CH_3ON	45	—	—
220	Formylharnstoff . . .	$C_2H_4N_2O_2$	88	—	—
221	d-Fruktose	$C_6H_{12}O_6$	180	3755,0	675,9
222	Fukose	$C_6H_{12}O_5$	164	4340,9	711,9
223	Fumarsäure	$C_4H_4O_4$	116	2765,1	320,7
224	„	$C_4H_4O_4$	116	2748,9	318,9
225	„	$C_4H_4O_4$	116	2755,0	319,6
226	Fumarsäure-Dimethyl-äther	$C_6H_8O_4$	144	4615,9	664,7
227	„	$C_6H_8O_4$	144	4602,6	661,25
228	Furfurol	$C_5H_4O_2$	96	—	—
229	Furfuralkohol	$C_5H_6O_2$	98	—	—

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
1321,8	292,8	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 327 (1893).	197
580,4	64,2	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 491 (1888).	198
615,7	97,9	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 495 (1888).	199
538,6	139,9	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 122 (1888).	200
1452,7	143,5	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 567 (1888).	201
1562,7	—20,7	Petit, A. Ch. (6) **18**, 172 (1889).	202
1494,3	—19,8	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 86 (1881).	203
729,4	317,6	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **49**, 457 (1887).	204
723,9	323,1	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 331 (1892).	205
1339,9	29,1	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 82 (1889).	206
2664,3	200,7	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. **10**, 416 (1892).	207
3297,2	219,8	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **42**, 368 (1890).	208
504,4	216,6	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 338 (1892).	209
502,6	219,6	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **21**, 410.	210
502,0	219,8	Luginin, C. r. **108**, 621 (1889).	211
1498,5	—	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 338 (1892).	212
2065,3	—	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 338 (1892).	213
209,4	116,6	Berthelot, Matignon, C. r. **114**, 1148.	214
431,9	152,3	Berthelot, Luginin, A. Ch. (5) **6** (1875).	215
537,1	116,1	Berthelot, A. Ch. (5) **9** (1876).	216
395,3	94,6	Favre, Silbermann, A. Ch. (3) **34** (1852).	217
1286,9	67,1	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 415 (1892).	218
134,9	—	Stohmann, J. pr. Ch. **52** (1895).	219
207,3	118,7	Matignon, C. r. **112**, 1367.	220
675,9	302,1	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 338 (1892).	221
712,2	265,8	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 338 (1892).	222
320,1	193,9	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 216 (1889).	223
318,3	195,7	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 186 (1891).	224
319,0	195,0	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 186 (1891).	225
664,7	175,3	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 350 (1889).	226
661,25	—	Ossipow, C. r. **109**, 311.	227
559,8	49,7	Berthelot, Rivals, A. Ch. (6) **7**.	228
612,8	65,7	André, C. r. **128** (1899).	229

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
230	Gallussäure	$C_7H_6O_5$	170	3733,6	634,7
231	Gärungsamylalkohol . .	$C_5H_{12}O$	88	—	—
232	d-Glukose	$C_6H_{12}O_6$	180	3762,0	677,2
233	„	$C_6H_{12}O_6$	—	3742,6	673,7
234	Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	132	3901,6	515,0
235	Glutarsäurenitril . . .	$C_5H_6N_2$	94	7442,0	699,55
236	Glykol	$C_2H_6O_2$	62	4543,06	281,4
237	„	$C_2H_6O_2$	180	—	—
238	Glykolamin	$C_2H_5NO_2$	75	3133,6	235,0
239	Galaktose	$C_6H_{12}O_6$	180	3721,5	669,9
240	Glyoxal	$C_2H_2O_2$	58	—	—
241	Glyzerin	$C_3H_8O_3$	92	4312,4	396,8
242	Glykokoll	$C_2H_5NO_2$	75	3133,6	235,0
243	Glykokoll	$C_2H_5NO_2$	75	3129,1	234,7
244	Glykolid	$C_4H_4O_4$	116	—	—
245	Glukoheptose	$C_7H_{14}O_7$	210	3732,8	783,9
246	Glutarsäureanhydrid . .	$C_5H_6O_3$	114	4633,6	528,2
247	Gulonsäure-Lakton, l- .	$C_6H_{10}O_6$	178	3456,8	615,3
248	Glukoheptonsäure-Lakton	$C_7H_{12}O_7$	208	3494,4	726,9
249	Glukooktonsäure-Lakton	$C_8H_{14}O_8$	238	3518,7	837,5
250	Glykolsäure	$C_2H_4O_3$	76	2203,7	167,5
251	„	$C_2H_4O_3$	76	2172,3	165,1
252	Guanin	$C_5H_5N_5O$	151	3891,7	587,6
253	Guanidin	CH_5N_3	59	—	—
254	Guanidinnitrat . . .	$CH_5N_3NO_3H$	122	1715,0	208,9
255	Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$	168	2754,0	462,7
256	„	„	168	2749,9	462,0
257	Harnstoff	CH_4N_2O	60	2530,1	151,8
258	„	„	60	2541,9	152,5
259	„	„	60	2523,0	151,7
260	Hexachlorbenzol . . .	C_6Cl_6	285	1868,2	532,4
261	Heptan	C_7H_{16}	100	—	—
262	Hexahydrobenzol . . .	C_6H_{12}	84	11089,6	931,5
263	Hexahydroterephtalsäure cis	$C_8H_{12}O_4$	172	5395,4	928,0
264	„ trans	„	172	5400,6	928,9

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
634,1	230,9	Stohmann, J. pr. Ch. **40**, 132.	230
793,9	91,6	Luginin, C. r. **91** (1880).	231
677,2	304,9	Berthelot, Recoura, A. Ch. (6) **13**, 304 (1888).	232
673,7	304,3	Stohmann, J. pr. Ch. **45** (1892).	233
515,0	231,0	Stohmann, J. p. Ch. **45**, 484 (1892).	234
699,8	—22,8	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **18**, 138.	235
281,7	113,3	Stohmann, J. pr. Ch. **45**, 327 (1892).	236
283,3	113,3	Luginin, A. Ch. (5) **20** (1880).	237
234,9	126,2	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **22**.	238
669,9	308,1	Stohmann, J. pr. Ch. **45**, 310 (1892).	239
172,4	85,2	Berthelot, Thermochimie.	240
397,1	160,9	Stohmann, J. pr. Ch. **42** (1890).	241
234,9	126,2	Berthelot, André, A. Ch. (6) **22** (1891).	242
234,6	125,9	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 38.	243
167,4	90,2	de Forcrand, A. Ch. (6) **3** (1884).	244
783,9	357,1	Fogh, C. r. **114**, 921.	245
528,2	148,8	Stohmann, Kleber Z. ph. Ch. **10**, 419 (1892).	246
615,0	294,0	Fogh, C. r. **114**, 921.	247
726,6	345,4	Fogh, C. r. **114**, 921.	248
837,2	397,8	Fogh, C. r. **114**, 921.	249
167,2	158,8	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 211 (1891).	250
164,8	161,2	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 211 (1891).	251
586,6	55,9	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44** (1891).	252
247,6	—19,9	Matignon, C. r. **114**, 1432.	253
207,8	93,5	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 85 (1893).	254
461,4	148,1	Matignon, C. r. **114**, 1432.	255
460,5	148,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 390 (1891).	256
151,5	77,2	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **20**, 16.	257
152,2	79,8	Stohmann, Hausmann, J. pr. Ch. **44**, 387 (1891).	258
151,4	80,6	Rubner, Z. Biol. **20**, 286 (1885).	259
531,6	63,0	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **23**, 514.	260
1152,3	59,8	Stohmann, J. pr. Ch. **49** (1893).	261
933,2	44,8	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **48**, 451 (1893).	262
928,6	237,4	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **43**, 7 (1891).	263
929,5	218,1	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **43**, 7 (1891).	264

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm-Mol. kal.	Gramm-Mol. Kal.
265	Hexan	C_6H_{14}	86	11501,2	989,15
266	Hemipinsäure	$C_{10}H_{10}O_6$	226	5434,9	1024,9
267	Hexaoxyanthrachinon .	$C_{14}H_8O_8$	304	4123,6	1253,6
268	Hydantoinsäure . . .	$C_3H_6N_2O_3$	118	2618,0	308,9
269	Hydrophenanthrenchinon	$C_{14}H_{10}O_2$	210	7635,9	1603,5
270	Hydrochinon	$C_6H_6O_2$	110	6228,8	685,7
271	Hydrotoluchinon . . .	$C_7H_8O_2$	124	6744,7	836,3
272	Hydrothymochinon . .	$C_{10}H_{14}O_2$	166	7880,1	1308,1
273	Hexachloräthan. Perchloräthan	C_2Cl_6	237	557,2	132,0
274	Hexahydromellithsäure .	$C_{12}H_{12}O_{12}$	348	2659,8	925,6
275	Humussäure	$C_{54}H_{46}O_2$	1014	5880,0	5962,3
276	„	$C_{28}H_{16}O_7$	344	—	—
277	Hydroxylaminnitrat . .	$N_2H_4O_4$	96	535,5	51,4
278	Hydrochinon	$C_6H_6O_2$	110	6229,5	685,24
279	„	„	110	6209,5	683,0
280	Hydrozimtsäure . . .	$C_9H_{10}O_2$	150	—	—
281	Hydrazobenzol	$C_{12}H_{12}N_2$	184	8685,0	1598,0
282	Hippursäure	$C_9H_9NO_3$	179	5659,3	1013,0
283	„	„	179	5668,2	1014,6
284	„	„	179	5657,8	1012,7
285	Hydantoin (Glykolylharnstoff)	$C_3H_4N_2O_2$	100	·3124,0	312,4
286	Indol	C_8H_7N	117	8731,6	1021,6
287	Inulin	$C_6H_{10}O_5$	162	4187,1	678,3
288	„	$C_{36}H_{62}O_{31}$	990	4133,5	4092,1
289	Isobutylen (gasf.) . .	C_4H_8	56	—	—
290	Isobutylalkohol (prim.) .	$C_4H_{10}O$	74	—	—
291	Isopropylalkohol (sec.) .	C_3H_8O	60	—	—
292	Isoeugenol (flüss.) . .	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7786,0	1276,9
293	Isoeugenolacetat (fest) .	$C_{12}H_{14}O_3$	206	7222,3	1487,8
294	Isoeugenolbenzoat (fest)	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7666,4	2054,6
295	Isoapiol (fest)	$C_{12}H_{14}O_4$	222	6703,3	1488,1
296	Isosafrol (fl.)	$C_{10}H_{10}O_2$	162	7614,8	1233,6
297	Isatin	$C_8H_5NO_2$	147	5900,8	867,4
298	Isochinolin (fl.) . . .	C_9H_7O	129	—	—
299	Isophtalsäure	$C_8H_6O_4$	166	4633,2	769,1

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
991,2	55,8	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **43**, 7 (1891).	265
1024,6	263,5	Leroy, A. Ch. (7) **21**, 135 (1900).	266
1252,4	343,8	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 564 (1888).	267
308,4	181,6	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 102 (1893).	268
1604,3	60,9	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 564 (1888).	269
685,4	87,3	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 575 (1888).	270
836,9	99,2	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 478 (1888).	271
1308,6	117,6	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 479 (1888).	272
131,2	86,2	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **23**, 518 (1891).	273
923,9	618,1	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **43**, 542.	274
5963,2	699,8	Berthelot, André, C. r. **112**, 1237.	275
1983,5	260,5	Berthelot, André, C. r. **112**, 1237.	276
50,29	87,7	Berthelot, André, A. Ch. (6) **21**, 388.	277
684,9	86,1	Berthelot, Luginin, A. Ch. (6) **13**, 337 (1888).	278
683,3	87,7	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 335 (1892).	279
1085,5	—	Stohmann.	280
1599,7	—57,6	Petit, C. r. **106**, 1668.	281
1012,9	145,6	Berthelot, André, A. Ch. (6) **22**, 14 (1891).	282
1014,5	142,0	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 385 (1891).	283
1012,6	143,3	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **53**, 348 (1896).	284
311,9	109,0	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 99 (1893).	285
1022,5	—26,5	Berthelot, André, C. r. **128**, 968 (1899).	286
678,3	230,6	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 460 (1887).	287
4092,1	1230,9	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 336 (1892).	288
650,2	2,6	Thomsen, Thermochem. Untersuchungen IV.	289
636,7	85,5	Luginin, A. Ch. (5) **21** (1880).	290
478,3	80,6	Luginin, A. Ch. **21** (1880).	291
1278,1	75,9	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **46**, 533 (1892).	292
1489,0	122,0	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **46**, 533 (1892).	293
2056,1	93,9	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **46**, 533 (1892).	294
1489,0	122,0	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **46**, 533 (1892).	295
1234,5	50,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **46**, 533 (1892).	296
867,8	59	d'Aladern, C. R. **116**, 1457 (1893).	297
1123,7	—33,5	Delépine, Bl. (3) **19** (1898).	298
768,8	190,2	Stohmann, J. pr. Ch. **40**, 138 (1889).	299

Nr.		Formel	Mole-kular-gewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
300	Isobernsteinsäure . .	$C_4H_6O_4$	118	3097,8	365,1
301	Itakonsäure	$C_5H_6O_4$	130	3675,5	477,8
302	Indigotin	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	262	6928,5	1815,2
303	Isathyd	$C_{16}H_{12}N_2O_4$	296	6004,5	1777,3
304	Inosit.	$C_6H_{12}O_6$	180	3703,0	666,5
305	„	„	180	3676,8	661,8
306	„ wasserfrei . . .	„	180	3679,6	662,3
307	Itakonsäure	$C_5H_6O_4$	130	3662,9	476,2
308	Isophenylcrotonsäure .	$C_{10}H_{10}N_2$	162	7377,3	1195,1
309	Isopropylmalonsäure . .	$C_6H_{10}O_4$	146	4622,0	674,9
310	Isopropylbenzoesäure .	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7544,9	1237,4
311	Jodbenzoesäure, o- . .	$C_7H_5O_2J$	248	3102,5	769,4
312	Jodbenzoesäure, o- . .	$C_7H_5O_2J$	248	3102,5	769,1
313	Jodsalicylsäure . . .	$C_7H_5O_3J$	264	2675,7	706,5
314	Jodol	C_4HJ_4N	571	881,4	503,3
315	Jodbenzol	C_6H_5J	204	3774,1	770,0
316	Jodmethyl	CH_3J	142	1380,8	193,25
317	Jodoform	CHJ_3	394	410,95	161,8
318	d-Kampfer	$C_{10}H_{16}O$	152	9291,6	1412,3
319	l-Kampfer	„	152	9298,7	1413,4
320	i-Kampfer	„	152	—	—
321	Kreatin (wasserfrei) . .	$C_4H_9N_3O_2$	131	4275,4	560,1
322	Kreatin (kristall.) . .	$C_4H_9N_3O_2H_2O$	149	3714,1	553,4
323	o-Kresol, fest	C_7H_8O	108	8145,9	—
324	m-Kresol, fl.	„	108	8157,0	—
325	p-Kresol, fl.	„	108	8152,2	—
326	Kamphen	$C_{10}H_{16}$	136	10786,1	1466,9
327	Kamphen-Chlorhydrat .	$C_{10}H_{16}HCl$	172,5	8507,7	1467,6
328	Karbazol	$C_{12}H_9N$	167	8831,0	1474,8
329	Kaffein	$C_8H_{10}N_4O_2$	194	5231,4	1014,9
330	„	„	194	5240,0	1016,5
331	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	174	5648,3	982,8
332	„	„	174	5681,8	988,6
333	Kampfersäureanhydrid .	$C_{10}H_{14}O_3$	182	6921,2	1259,7
334	„ .	„	182	6934,9	1262,6
335	„ .	„	182	6873,8	1251,0

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
364,8	—	Stohmann, J. pr. Ch. **40**, 138 (1889).	300
477,5	199,5	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 191 (1891).	301
1812,6	41,0	d'Aladern, C. r. **116**, 1457 (1893).	302
1777,8	145,0	d'Aladern, C. r. **116**, 1457 (1893).	303
666,5	311,5	Berthelot, Recoura, A. Ch. (6) **13**, 341 (1888).	304
661,8	318,0	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **21**, 303.	305
662,3	315,7	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 337 (1892).	306
475,9	201,1	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 417 (1892).	307
1196,0	89,0	Stohmann, Kleber, Z. ph. **10**, 418.	308
675,2	233,8	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 211 (1889).	309
1238,6	115,4	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 136.	310
769,6	63,1	Berthelot, A. Ch. (7) **21**, 303 (1900).	311
769,6	63,1	Berthelot, A. Ch. (6) **21**, 303.	312
706,4	126,3	Berthelot, A. Ch. (6) **21**, 303.	313
503,1	—91,4	Berthelot, A. Ch. (6) **21**, 307 (1900).	314
770,7	—32,3	Berthelot, A. Ch. (7) **21**, 303 (1900).	315
194,7	3,1	Berthelot, A. Ch. (7) **21**, 303 (1900).	316
161,9	—33,0	Berthelot, A. Ch. (7) **21**, 299 (1900).	317
1414,3	77,7	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 415 (1892).	318
1415,4	76,6	Luginin, C. r. **107**, 1006.	319
1412,2	77,8	Luginin, A. Ch. (6) **18**, 383.	320
560,0	126,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 380 (1891).	321
553,3	202,2	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 380 (1898).	322
879,8	54,2	Stohmann, Rodatz, J. pr. Ch. **34**, (1886).	323
881,0	53,0	Stohmann, Herzberg, J. pr. Ch. **34**, 313.	324
880,4	53,6	Stohmann, Herzberg, J. pr. Ch. **34**, 313.	325
1469,2	22,8	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 454 (1887).	326
1469,8	64,5	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **23**, 544 (1891).	327
1477,0	—34,9	Berthelot, André, C. r. **128**, 968 (1899).	328
1014,6	82,1	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 391 (1891).	329
1016,0	81,0	Matignon, C. r. **113**, 550.	330
983,7	251,3	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 488 (1892).	331
989,5	245,5	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 199 (1891).	332
1260,9	162,1	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 219 (1891).	333
1263,4	159,6	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 221 (1891).	334
1252,2	170,8	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 419, (1892).	335

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
336	Kampfersäureanhydrid .	$C_{10}H_{14}O_3$	182	6874,7	1251,2
337	Kampfersäure d- . . .	$C_{10}H_{16}O_4$	200	6215,4	1243,1
338	„ „ . . .	„	200	6202,9	1240,6
339	„ „ . . .	„	200	6247,1	1249,4
340	„ „ . . .	„	200	6250,1	1250,0
341	„ l- . . .	„	200	6222,7	1244,6
342	„ rac. . .	„	200	6261,3	1252,3
343	„ Iso- . .	„	200	6248,3	1249,7
344	Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	200	8844,4	1768,9
345	„	„	200	—	—
346	Lävulinsäure	$C_5H_8O_3$	116	—	—
347	Lävulose	$C_6H_{12}O_6$	180	3755,0	675,9
348	Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	131	6536,5	856,1
349	„	„	131	6525,1	854,8
350	Maleinsäure	$C_4H_4O_4$	116	2818,4	326,9
351	Maleinsäure	$C_4H_4O_4$	116	2814,6	326,5
352	Maleinsäureanhydrid . .	$C_4H_2O_3$	98	3421,6	335,3
353	Malonamid	$C_3H_6O_2N_2$	102	—	—
354	Malonsäure	$C_3H_4O_4$	104	1999,3	207,9
355	„	„	104	1998,2	207,8
356	Malonsäurediäthylester .	$C_7H_{12}O_4$	160	5378,95	860,6
357	Malonsäuredimethylester	$C_5H_8O_4$	132	4186,0	552,5
358	Malonitril	$C_3H_2N_2$	66	—	—
359	Maltose, wasserfrei . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3949,3	1350,7
360	„ krist.. . . .	$C_{12}H_{22}O_{11}H_2O$	360	3721,8	1339,8
361	Mandelsäure (Phenylglykolsäure) . . .	$C_8H_8O_3$	152	5940,8	903,0
362	Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	3959,0	—
363	„	„	182	4001,2	728,2
364	„	„	182	3997,8	727,6
365	l-Manonsäure-Lakton .	$C_6H_{10}O_6$	178	3465,7	616,9
366	d-Manonsäure-Lakton .	„	178	3477,8	619,0
367	Meconin	$C_{10}H_{10}O_4$	194	5857,0	1136,2
368	Menthen	$C_{10}H_{18}$	138	11018,4	1520,5
369	Menthol	$C_{10}H_{20}O$	156	9674,1	1510,2
370	Methan	CH_4	16	—	—



Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
1252,4	170,6	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 419 (1892).	336
1244,3	247,7	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **45**, 489 (1892).	337
1241,8	250,2	Luginin, A. Ch. (6) **18**, 384.	338
1250,6	241,4	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 218 (1891).	339
1251,2	240,8	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 218 (1891).	340
1245,8	246,2	Luginin, A. Ch. (6) **18**, 386.	341
1253,5	238,5	Luginin, A. Ch. (6) **18**, 386.	342
1250,9	241,1	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 221 (1891).	343
1771,8	184,2	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **42**, 374 (1890).	344
1759,7	196,3	Luginin, A. Ch. (6) **11**, 222.	345
577,1	170,0	Berthelot, André, A. Ch. (6) **22**, 10.	346
675,9	302,1	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 311 (1892).	347
857,1	157,2	Berthelot, André, A. Ch. (6) **22**, 10.	348
855,8	156,7	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 383 (1891).	349
326,3	187,7	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 389 (1891).	350
325,9	187,2	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 189 (1891).	351
334,7	110,3	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 214 (1891).	352
358,8	130,2	Stohmann, Hausmann, J. pr. Ch. **58**, 263 (1897).	353
207,3	212,7	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 206 (1889).	354
207,2	212,8	Luginin, C. r. **107**.	355
860,6	213,5 fl.	Luginin, A. Ch. (6) **8**, 142 (1886).	356
552,5	195,0 fl.	Guinchant, C. r. **121** (1895).	357
395,1	—43,2	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **18** (1889).	358
1350,7	536,3	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 316 (1891).	359
1339,8	616,2	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 316 (1891).	360
903,0	125,0	Stohmann, Kleber, Langbein, Ph. Ch. **6**, 347.	361
720,5	326,5	Gibson, Storrs School, III. Rep.	362
728,5	318,2	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 456 (1887).	363
727,9	319,1	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**.	364
616,6	292,4	Fogh, C. r. **114**, 921.	365
618,7	290,3	Fogh, C. r. **114**, 921.	366
1136,5	151,6	E. Leroy, A. Ch. (7) **21**, 129 (1900).	367
1523,1	37,9	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 412.	368
1509,2	123,0	Luginin, A. Ch. (5) **23**, 387 (1881).	369
213,5	18,9	Berthelot, A. Ch. (5) **23** (1881).	370

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro Gramm kal.	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro Gramm-Mol. Kal.
371	Mekoninsäure	$C_7H_4O_7$	254	1937,7	492,2
372	Melitriose (Raffinose) wasserfrei . . .	$C_{18}H_{32}O_{16}$	504	4020,8	2026,5
373	„	$(C_2H_4O)_3$	504	4020,0	2026,1
374	„ krist.	$C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$	594	3400,2	2219,7
375	Melecitose	$C_{18}H_{34}O_{17}$	522	3913,7	2043,0
376	Mellithsäure	$C_{12}H_6O_{12}$	342	2312,4	790,8
377	Merkaptan	C_2H_6S	62	8313,6	515,4
378	Mesakonsäure	$C_5H_6O_4$	130	3685,7	479,1
379	Mesoxalsäure	$C_3H_6O_4$	106	952,0	129,4
380	Metaldehyd	$(C_2H_4O)_3$	132	6098,3	804,98
381	Methylal	$C_3H_8O_2$	76	6077,8	461,9
382	Methylalkohol	CH_4O	32	5321,5	170,3
383	Methyläther	C_2H_6O	46	—	—
384	Methylnitrat	CH_3NO_3	77	—	—
385	Methylenchlorid . . .	CH_2Cl_2	85	1262,3	107,3
386	Methylenjodid	CH_2J_2	268	—	—
387	Methylbernsteinsäure .	$C_5H_8O_4$	132	3942,8	520,4
388	Methylmalonsäure . .	$C_4H_6O_4$	118	3074,4	362,8
389	Methylamin	CH_5N	31	—	—
390	Methylanilin	C_7H_9N	107	9094	973,6
391	Methylindol-α	C_9H_9N	131	8838,9	1167,9
392	Methylglutarsäure α . .	$C_6H_{10}O_4$	146	4592,2	670,5
393	Methylalantoin . . .	$C_5H_8N_4O_3$	172	3301,0	567,7
394	Milchsäure	$C_3H_6O_3$	90	—	—
395	Milchsäureäthylester . .	$C_5H_{10}O_3$	118	—	—
396	Milchsäurenitril . . .	C_3H_5ON	71	5945,7	422,15
397	Milchzucker, wasserfrei .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3951,5	1351,4
398	„ „ .	„	342	3920,0	1340,6
399	„ krist. . .	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	360	3724,0	1340,6
400	„ „ . .	„	360	3736,8	1345,2
401	„ „ . .	„	360	3777,1	1359,8
402	Monophenylharnstoff .	$C_7H_8N_2O$	136	—	—
403	Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3H_2O$	303	7079,8	2145,2
404	Murexid	$C_8H_8N_6O_6$	284	2601,0	738,8
405	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	9133,5	2082,4

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
903,5	307,4	E. Leroy, A. Ch. (7) **21**, 139 (1900).	371
2026,5	769,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 318.	372
2026,1	775,3	Berthelot-Matignon, A. Ch. (6) **21**, 413 (1890).	373
2019,7	1121,9	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 320.	374
2043,0	822,0	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 321.	375
788,2	546,8	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 143 (1889).	376
517,2	19,5	Berthelot, A. Ch. (7) **22**, 322 (1901).	377
479,1	199,7	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 190 (1891).	378
128,3	292,7	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 303 (1893).	379
805,8	174,0	Luginin, C. r. **108** (1889).	380
462,5	96,4	Berthelot, Delépine, A. Ch. (7) **21**, 293 (1900).	381
170,6	61,4	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40** (1889).	382
344,2	51,5 gas.	Berthelot, A. Ch. (6) **23** (1891).	383
157,9	39,9	Berthelot, A. Ch. (6) **23** (1891).	384
106,8	37,6	Berthelot, A. Ch. (5) **23**, 225 (1891).	385
178,4	—15,1	Berthelot, A. Ch. (7) **21** (1900).	386
520,4	225,6	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 197 (1891).	387
362,5	220,5	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 417 (1892).	388
256,9	9,9 gas.	Muller, Bl. (2) **44** (1885).	389
974,0	—5,5	Petit, A. Ch. (6) **18**, 156 (1889).	390
1168,9	—9,7	Berthelot, André, C. r. **128**, 969 (1899).	391
670,8	238,2	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 214	392
566,9	180,6	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 109 (1893). [(1889).	393
329,5	167,4	Luginin, A. Ch. (6) **23** (1891).	394
656,0	160,5	Luginin, A. Ch. (6) **8** (1886).	395
421,3	35,1	Berthelot, André, C. r. **128** (1899).	396
1351,4	535,6	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 314.	397
1340,6	546,4	Gibson, Storrs School, III. Rp.	398
1340,6	615,4	Gibson, Storrs School III Rp.	399
1345,2	610,8	Gibson, Storrs School III Rp.	400
1359,8	298,1	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 457 (1887).	401
880,0	54,0	Stohmann, Hausmann, J. pr. Ch. **55**, 263 (1897).	402
2146,7	111,9	E. Leroy, A. Ch. (7) **21**, 91 (1900).	403
736,7	293,7	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 345 (1893).	404
2085,9	196,1	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **42**, 374 (1890).	405

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
406	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	9042,6	2061,7
407	Naphthalin	$C_{10}H_8$	128	9690,1	1240,0
408	„	„	128	9628,3	1232,4
409	Naphthalsäure	$C_{12}H_8O_4$	216	5764,7	1245,2
410	Naphthalsäureanhydrid .	$C_{12}H_6O_3$	198	6351,4	1257,6
411	Naphtochinon α- . . .	$C_{10}H_6O_2$	158	6984,0	1103,4
412	„ β- . . .	„	158	7025,5	1110,0
413	Naphtoësäure α- . . .	$C_{11}H_8O_2$	172	7162,8	1232,0
414	„ β- . . .	„	172	7138,6	1227,8
415	Naphthol α-	$C_{10}H_8O$	144	8247,7	1187,6
416	„ β-	„	144	8259,8	1189,4
417	Narcein	$C_{23}H_{27}NO_8$	481	5823,2	2790,9
418	Narkotin	$C_{22}H_{23}NO_7$	413	6401,6	2643,8
419	Nitroäthan	$C_2H_5NO_2$	75	4299,3	322,45
420	Nitrobenzoesäure o- . .	$C_7H_5O_4N$	167	4377,8	731,1
421	„ m- . .	„	167	4357,6	727,7
422	„ p- . .	„	167	4363,3	729,6
423	Nitroglyzerin	$C_3H_5N_3O_9$	227	1591,2	361,2
424	Nitroguanidin	$CH_4N_4O_2$	104	2022,1	210,3
425	Nitrokampher α- . . .	$C_{10}H_{15}NO_3$	197	6957,0	1370,5
426	Nitrokampher, Phenol wasserfrei	„	197	6778,2	1338,8
427	„ Phenol kristallisiert	$C_{10}H_{17}NO_4$	215	6200,7	1332,8
428	Nitromethan	CH_3NO_2	61	2791,6	170,25
429	Nitrophenol o- . . .	$C_6H_5NO_3$	139	—	—
430	„ p- . . .	„	139	—	—
431	α-Nitroso-α-Naphthol .	$C_{10}H_7NO_2$	173	6742,2	1166,4
432	β-Nitroso-α-Naphthol .	„	173	6762,2	1170,0
433	α-Nitroso-β-Naphthol .	„	173	6760,7	1169,6
434	Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282	9494,9	2677,6
435	„	„	282	9494,9	2677,6
436	Önanthol	$C_7H_{14}O$	114	9321,0	1062,6
437	Opiansäure	$C_{10}H_{10}O_5$	210	5192,2	1090,4
438	Opiansäuremethylester .	$C_{11}H_{12}O_5$	224	5628,0	1260,7

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
2061,7	220,3	Luginin, A. Ch. (6) **11**, 222.	406
1241,6	—25,6	Berthelot, A. Ch. (6) **13**, 326 (1888).	407
1236,6	—17,6	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 90 (1889).	408
1245,2	158,8	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 227 (1891).	409
1257,6	77,4	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 228 (1891).	410
1103,7	46,8	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 561 (1888).	411
1111,3	39,7	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 562 (1888).	412
1232,6	77,4	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 137 (1889).	413
1228,4	81,6	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 137 (1889).	414
1188,5	30,5	Valeur, C. r. **126** (1898).	415
1190,3	28,7	Valeur, C. r. **126** (1898).	416
2792,2	308,4	E. Leroy, A. Ch. (7) **21**, 117 (1900).	417
2644,8	223,5	E. Leroy, A. Ch. (7) **21**, 113 (1900).	418
322,3	38,8	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **30**, 570 (1893).	419
730,4	102,2	Matignon, Deligny, C. r. **121**, 422 (1895).	420
727,0	105,6	Matignon, Deligny, C. r. **121**, 422 (1895).	421
728,8	103,8	Matignon, Deligny, C. r. **121**, 422 (1895).	422
361,2	92,2	Berthelot, A. Ch. (5) **9** (1876).	423
210,3	21,7	Matignon, C. r. **114**, 1432.	424
1371,4	86,1	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **20**, 6.	425
1335,3	122,2	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **20**, 10.	426
1334,3	192,2	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **20**, 9.	427
169,8	28,8	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **30**, 567 (1893).	428
688,2	50,1	Matignon, Deligny, C. r. **121**, 422 (1895).	429
689,1	49,2	Matignon, Deligny, C. r. **121**, 422 (1895).	430
1166,5	18,0	Matignon, Deligny, C. r. **121**, 422 (1895).	431
1170,4	14,4	Matignon, Deligny, C. r. **121**, 422 (1895).	432
1169,7	14,8	Matignon, Deligny, C. r. **121**, 422 (1895).	433
2682,0	183	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 416 (1892).	434
2682,0	188	Berthelot, Thermochemie.	435
1062,6	78,4	Luginin, A. Ch. (5) **21**, 143.	436
1090,4	197,7	Leroy, A. Ch. (7) **21**, 130 (1900).	437
1261,0	190,4	Leroy, A. Ch. (7) **21**, 130 (1900).	438

Nr.		Formel	Mole-kular-gewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
439	Opiansäuremethylester ψ	$C_{11}H_{12}O_5$	224	5634,0	1262,1
440	Orcin	$C_7H_8O_2$	124	6651	824,7
441	Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	90	5490,0	61,0
442	„	$C_2H_2O_4$	90	5499,0	61,1
443	Oxalsäuredimethylester .	$C_4H_6O_4$	118	3409,95	402,4
444	Oxalsäurediäthylester .	$C_6H_{10}O_4$	146	—	—
445	Oxalursäure	$C_3H_4N_2O_4$	132	1582,0	208,8
446	Oxamidsäure	$C_2H_3NO_3$	89	1455,0	129,5
447	Oxindol	C_8H_7NO	133	7146,2	950,45
448	Oxyanthrachinon . . .	$C_{14}H_8O_3$	224	6630,8	1485,3
449	Oxybenzoesäure o- . .	$C_7H_6O_3$	138	5326	734,99
450	„ . .	„	138	5286,2	729,5
451	„ m- . .	„	138	5282,9	729,0
452	„ p- . .	„	138	5259,7	725,9
453	„ . .	„	138	5275,3	727,1
454	Oxybutylaldehyd(Aldol)-β	$C_4H_8O_2$	88	6214,3	—
455	Oxyisobuttersäure . .	$C_4H_8O_3$	104	4536,0	471,7
456	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	9352,9	2394,3
457	„	„	256	9264,1	—
458	Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$	339	7307,3	2477,2
459	Parabansäure	$C_3H_2N_2O_3$	114	1875,0	213,8
460	Paraformaldehyd . . .	$(CH_2O)_nH_2O$	30	3747,4	120,8
461	Paraldehyd	$(C_2H_4O)_3$	132	6123,5	813,0
462	Pentaerythrit	$C_5H_{12}O_4$	136	4859,0	660,8
463	Pentametylbenzol . . .	$C_{11}H_{16}$	148	10485,4	1551,8
464	Pentamethylendikarbon-säure α-β- . . .	$C_7H_{10}O_4$	158	4909,4	775,7
465	Perchloräthan s. Hexa-chloräthan . . .	C_2Cl_6	237	4675	110,8
466	Perchloräthylen fl. . .	C_2Cl_4	166	980,7	162,8
467	„ „ . .	„	166	1098,6	182,3
468	Perjodäthylen	C_2J_4	532	—	—
469	Perseit	$C_7H_{16}O_7$	212	3942,5	835,8

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
1262,4	189,0	Leroy, A. Ch. (7) **21**, 130 (1900).	439
824,7	109,3	Stohmann, Ph. Ch. **6**, 342 (1890).	440
60,0	197,6	Berthelot, A. Ch. (5) **5**.	441
60,2	196,8	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 204 (1889).	442
402,1	180,9	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 349 (1889).	443
716,2	195,6	Luginin, A. Ch. (6) **8** (1886).	444
207,7	209,0	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 113 (1893).	445
128,8	163,3	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 116 (1893).	446
950,8	45,1	Berthelot, André, C. r. **128**, 969 (1889).	447
1485,6	110,6	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 507 (1888).	448
734,99	136,7	Berthelot, A. Ch. (6) **13**, 320 (1888).	449
729,5	135,5	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 129 (1889).	450
729,0	136,0	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 129 (1889).	451
725,9	139,1	Berthelot, Werner, A. Ch. (6) **7**, 163.	452
727,1	137,9	Berthelot, Werner, A. Ch. (6) **7**, 163.	453
546,9	105	Luginin, C. r. **101**, 1063.	454
472,0	180,0	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 212.	455
2398,4	209,6	Stohmann, J. pr. Ch. **49**, 111 (1894).	456
2371,8	241,0	Luginin, A. Ch. (6) **11** (1887).	457
2478,8	131,9	Leroy, A. Ch. (7) **21**, 110 (1900).	458
212,7	139,2	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 111 (1893).	459
120,8	42,5	Delépine, C. r. **124** (1897).	460
813,2	166,6	Luginin, C. r. **101**, 1062 (1885).	461
661,4	222,6	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 328 (1892).	462
1554,1	31,9	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 88 (1892)	463
776,0	227,0	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 487 [(1892).	464
110,0	107,4	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **28**, 132 (1893).	465
162,5	45,5	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **28**, 132 (1893).	466
181,8	26,0	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **23** (1891).	467
261,6	—73,0	Berthelot, A. Ch. (7) **21** (1900).	468
836,1	373,9	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 332 (1892).	469

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol Kal.
470	Perseit	$C_7H_{16}O_7$	212	3966,5	840,9
471	Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	178	9505,6	1692,0
472	„	„	178	9544,7	1699,0
473	Phenanthrenchinon . .	$C_{14}H_8O_2$	208	7439,7	1547,4
474	Phenacetursäure . . .	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	6036,8	1165,1
475	Phenetol	$C_8H_{10}O$	122	8666	1057,2
476	Phenol	C_6H_6O	94	7835,6	736,5
477	„	„	94	7786,7	731,9
478	„	„	94	7805,1	733,6
479	Phenylendiamin p- . .	$C_6H_8N_2$	108	7808,3	843,3
480	Phenylessigsäure . . .	$C_8H_8O_2$	136	6857,3	932,6
481	Phenylhydrazin . . .	$C_6H_8N_2$	108	7456,0	805,2
482	Phenylmethyläther, flüssig	C_7N_8O	108	8375,5	904,6
483	Phenylpropionsäure β .	$C_9H_{10}O_2$	150	7230,7	1084,6
484	Phenylpyrrol	$C_{10}H_9N$	143	8972,5	1283,1
485	Phenylsulfocyanat . .	C_7H_5NS	135	7675,8	1036,1
486	Phtalimid	$C_8H_5NO_2$	147	5783,6	850,2
487	Phtalamid	$C_8H_8N_2O_2$	164	5620,0	921,7
488	Phtalsäure o-	$C_8H_6O_4$	166	4649,8	771,9
489	„ m- (Iso-) .	„	166	4633,2	769,1
490	„ p- (Tere-) .	„	166	4646,0	771,2
491	„	„	166	4690,3	778,6
492	Phtalsäureanhydrid . .	$C_8H_4O_3$	148	5295,6	783,7
493	„ . .	„	148	5299,6	784,3
494	Pikrinsäure	$C_6H_3N_3O_7$	229	—	—
495	Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	160	5176,5	828,3
496	Piperidin	$C_5H_{11}N$	85	2289,0	834,4
497	Piperonal	$C_8H_6O_3$	150	5804,1	870,6
498	Propan	C_3H_8	44	1197,0	526,7
499	Propionitril fl.	C_3H_5N	55	8114,3	446,3

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
841,2	368,8	Fogh, C. r. **114**, 921.	470
1693,5	—32,5	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 94 (1889).	471
1700,4	—39,4	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 446 (1887).	472
1548,0	48,2	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 563 (1888).	473
1165,5	154,0	Stohmann, J. pr. Ch. **53**, 352 (1896).	474
1057,2	39,8	Stohmann, Rodatz, Herzberg, J. pr. Ch. **35**, 23 (1887).	475
737,1	33,9 kr.	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 452 (1887).	476
732,5	38,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 332 (1892).	477
735,9	36,8	Berthelot, Luginin, A. Ch. (6) **13**, (1888).	478
843,9	—2,1	Berthelot, André, C. r. **128**, 966 (1899).	479
933,2	94,8	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 134 (1889).	480
805,8	34,2	Petit, A. Ch. (6) **18**, 167 (1889).	481
905,5	28,5	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. **10**, 415 (1892).	482
1085,5	105,5	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. **10**, 415 (1892).	483
1284,1	—33,6	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 423 (1892).	484
1037,4	—63,7	Berthelot, A. Ch. (7) **22**, 328 (1901).	485
850,2	74,3	Stohmann, Hausmann, J. pr. Ch. **55**, 265 (1897).	486
921,7	106,3	Stohmann, Hausmann, J. pr. Ch. **55**, 265 (1897).	487
771,6	187,4	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 138 (1889).	488
768,8	190,2	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 138 (1889).	489
770,9	188,1	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 138 (1889).	490
778,3	180,7	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 223 (1891).	491
783,1	106,9	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 223 (1891).	492
784,0	106,0	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 138 (1889).	493
622,5	46,8	Sarrau, Vieille, C. r. **93** (1881).	494
828,9	243,1	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **45**, 487 (1892).	495
834,4	16,6 gasf.	Delépine, Bl. (3) **19**, 613 (1898).	496
870,6	88,4	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. **10**, 415 (1892).	497
528,4	30,5 gasf.	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **30**, 560 (1893).	498
446,7	8,7	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **18**, 116 (1889).	499

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
500	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	4971,6	367,9
501	Propionsäure	"	74	4957,8	366,9
502	Propionsäureanhydrid .	$C_6H_{10}O_3$	130	5746,8	747,1
503	Propionsäureamid . . .	C_3H_7ON	73	5968,1	436,6
504	Propylaldehyd	C_3H_6O	58	3210,1	433,8
505	Propylalkohol (norm.) .	C_3H_8O	60	8005,2	480,3
506	" (Iso-) . .	"	60	7970,9	478,3
507	Propylen	C_3H_6	42	1185,5	497,9
508	Propylenglykol . . .	$C_3H_8O_3$	92	5673,3	431,2
509	Propyljodid (norm.) fl. .	C_3H_7J	170	3014,5	512,3
510	" (Iso-) fl. .	"	170	2984,8	507,4
511	Propylmalonsäure . . .	$C_6H_{10}O_4$	146	4621,3	674,7
512	Pseudocumenol . . .	$C_9H_{12}O$	150	9025	1353,7
513	Pseudoharnsäure . . .	$C_5H_6N_4O_4$	186	2447,0	455,2
514	Pyridin, gasf.	C_5H_5N	79	5325,2	673,7
515	Pyrogallol	$C_6H_6O_3$	126	5026,2	633,3
516	Pyrogallolkarbonsäure .	$C_7H_6O_5$	170	3731,5	634,3
517	Pyromelithsäure . . .	$C_{10}H_6O_8$	254	3066,4	778,9
518	Pyrrol	C_4H_5N	67	8472,0	567,6
519	Quercit	$C_6H_{12}O_5$	164	4330,0	710,1
520	"	"	164	4293,6	704,1
521	Resorcin	$C_6H_6O_2$	110	6210,3	683,1
522	Reten	$C_{18}H_{18}$	234	9925,5	2323,6
523	Rhamnose, wasserfrei .	$C_6H_{12}O_5$	164	4379,3	718,2
524	" krist. . . .	$C_6H_{12}O_5 \cdot H_2O$	182	3909,2	711,5
525	Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3961,7	1355,0
526	"	"	342	3955,2	1352,7
527	"	"	342	4001,0	1368,4
528	"	"	342	3921,0	1341,0
529	Saccharin	$C_6H_{10}O_5$	162	4055,0	656,9
530	Salicylaldehyd	$C_7H_6O_2$	122	6617,2	807,3
531	Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	138	5326	734,99
532	"	"	138	5286	729,5
533	Salicylsäureäthylester .	$C_9H_{10}O_3$	166	6336	1051,8

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
367,4	121,6	Stohmann, J. pr. Ch. **49**, 108 (1894).	500
366,9	122,1	Luginin, C. r. **101**, 1062.	501
747,1	161,9	Luginin, C. r. **101**, 1062.	502
436,0	88,4	Berthelot, Fogh, A. Ch. (5) **22**.	503
434,35	55,55	Berthelot, Delépine, A. Ch. (7) **21**, 295 (1900).	504
480,3	77,7	Luginin, A. Ch. (5) **21**, 141 (1880).	505
478,3	79,7	Luginin, A. Ch. (5) **21**, 141 (1880).	506
499,3	—9,4 gasf.	Luginin, A. Ch. (5) **21** (1880).	507
431,2	125,8	Luginin, C. r. **91**, 299.	508
514,3	10,2	Berthelot, A. Ch. (7) **21**, 301 (1900).	509
509,1	15,0	Berthelot, A. Ch. (7) 21, 301 (1900)	510
675,0	234,0	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 211 1889).	511
1353,7	69,3	Stohmann, Ph. Ch. **6**, 342 (1890).	512
454,0	224,5	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 373 (1893).	513
673,7	—29,7 gasf.	Delépine, Bl. (3) **19**, 613 (1898).	514
633,3	137,7	Berthelot, Luginin, A. Ch. (6) **13**, 339 (1888).	515
633,7	231,3	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 132.	516
777,4	369,6	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 141.	517
568,1	—18,1	Berthelot, André, C. r. **128**, 268 (1899).	518
709,8	268,2	Berthelot, Recoura, A. Ch. (6) **13**, 341 (1888).	519
704,4	273,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 336.	520
683,4	87,6	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 334.	521
2326,1	—13,1	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 458 (1887).	522
718,5	259,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 307 (1892).	523
711,8	335,2	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 306 (1892).	524
1355,0	532,0	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 458 (1887).	525
1352,7	534,3	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 313.	526
1368,3	540,2	Rubner, Z. Biol. **21**, 265.	527
1341,0	546,0	Gibson, Storrs Station III Rp. 1890.	528
656,9	252,1	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 307 (1890).	529
807,6	59,5	Berthelot, Rivals, A. Ch. (7) **7**.	530
734,99	136,7	Berthelot, Recoura, A. Ch. (6) **13**, 320 (1888).	531
729,5	135,5	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 129 (1889).	532
1051,7	139,3	Stohmann, Rodatz, Herzberg, J. pr. Ch. **36**, 364 (1887).	533

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm-Mol. kal.	Gramm-Mol. Kal.
534	Salicylsäuremethylester .	$C_8H_8O_3$	152	5913	898,8
535	Saligenin	$C_7H_8O_2$	124	6817,85	845,4
536	Safrol, flüssig	$C_{10}H_{10}O_2$	162	7677,6	1243,8
537	Sarkosin	$C_3H_7NO_2$	89	4505,9	401,0
538	Schleimsäure	$C_6H_{10}O_8$	210	2308,3	484,7
539	Schwefelkohlenstoff . .	CS_2	76	5217,0	396,4
540	Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	202	6395,5	1291,9
541	Skatol (Methylindol) . .	C_9H_9N	131	8929,0	1169,7
542	Sorbinsäure	$C_6H_8O_6$	112	6463,4	723,9
543	"	$C_6H_8O_6$	112	6631,9	742,8
544	Sorbinose	$C_6H_{12}O_6$	180	3714,5	668,6
545	"	$C_6H_{12}O_6$	180	3714,5	668,6
546	Stärke	$C_6H_{10}O_5$	162	4227,7	684,9
547	"	$(C_6H_{10}O_5)x$	162 x	4182,5	677,5
548	"	$C_6H_{10}O_5$	162	4164,0	674,5
549	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	282	9616,3	2711,8
550	Stearolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	280	9373,9	2624,7
551	Stilben	$C_{14}H_{12}$	180	9864,4	1775,0
552	"	"	180	9800,2	1764,0
553	Succinamid	$C_4H_8O_2N_2$	116	4393,1	509,6
554	Succinimid	$C_4H_5O_2N$	99	4437,6	439,3
555	Succinonitril	$C_4H_4N_2$	80	6824,8	545,0
556	Sulfohydantoin . . .	$C_3H_4N_2SO$	116	4331,0	502,4
557	Sulfohydantoinsäure . .	$C_3H_6N_2SO_2$	134	3715,0	497,9
558	Tartronsäure	$C_3H_4O_5$	120	1387,0	166,6
559	Taurin	$C_2H_7NSO_3$	125	3080,0	385,0
560	"	"	125	3057	382,2
561	Teraconsäure	$C_7H_{10}O_4$	158	5038,9	796,1
562	Terebenten	$C_{10}H_{16}$	136	10869,9	1478,3
563	"	"	136	10945,7	1488,6
564	Terebenten-Chlorhydrat .	$C_{10}H_{16} \cdot HCl$	172,5	8504,9	1467,0
565	Terebinsäure (Lactonsäure)	$C_7H_{10}O_4$	158	4926,3	1464,4
566	Terekamphen (akt.) . .	$C_{10}H_{16}$	136	10768,0	771,2
567	Terephtalsäure . . .	$C_8H_6O_4$	166	4646,0	778,3
568	Terpenhydrat, wasserfrei	$C_{10}H_{20}O_2$	172	8455,6	1454,4

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
898,8	129,2	Stohmann, Rodatz, Herzberg, J. pr. Ch. **36**, 364 (1887).	534
846,0	90,1	Berthelot Rivals, A. Ch. (7) **7**.	535
1244,7	40,3	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. **10**, 415 (1892).	536
401,1	122,3	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **44**, 384.	537
483,9	425,1	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 418.	538
398,1	—22,6	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **22**, 186.	539
1293,4	267,6	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 200 (1891).	540
1170,7	11,5	Berthelot, André, C. r. **128**, 969 (1889).	541
723,9	94,0	Ossipow, Berthelot, Thermochimie 2.	542
742,8	96,6	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. **10**, 416.	543
668,6	309,4	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 312 (1892).	544
668,6	370,9	Berthelot.	545
684,9	225,9	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 459.	546
677,5	231,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 324.	547
675,6	233,4	Gibson, Storrs School III Rp.	548
2711,8	222,2	Stohmann, J. pr. Ch. **49**, 1074 (1894).	549
2628,9	167,1	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. (6) **10**, 416.	550
1777,3	—47,3	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **10**, 430 (1887)	551
1765,7	—35,7	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 412 (1892).	552
509,7	142,3	Stohmann, Hausmann, J. pr. Ch. **55** (1897).	553
439,2	110,5	Berthelot, Fogh, A. Ch. (6) **22**, 22 (1891).	554
545,0	—31,0	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **18**, 131.	555
503,0	58,9	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 387 (1893).	556
498,5	132,4	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 388 (1893).	557
165,8	165,8	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 303 (1893).	558
385,7	185,7	Berthelot, A. Ch. (6) **22**, 181 (1891).	559
382,9	188,5	Berthelot, A. Ch. (6) **28**, 137 (1893).	560
796,4	206,6	Ossipow, A. Ch. (6) **20**, 381.	561
1480,6	11,3	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 412.	562
1490,8	11,2	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **23**, 541.	563
770,9	188,1	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40** (1889).	564
1469,2	57,3	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **23**, 551.	565
1466,7	25,2	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **23**, 550.	566
778,6	242,2	Ossipow, A. Ch. (6) **20**, 380.	567
1456,7	173,3	Luginin, A. Ch. (6) **18**, 403.	568

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
569	Terpenhydrat, kristallis.	$C_{10}H_{22}O_3$	190	7626,9	1449,1
570	Terpilen	„	190	—	—
571	Terpilen-Dichlorhydrat .	$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$	209	7011,8	1465,5
572	Terpilenol, inaktiv . .	$C_{10}H_{18}O$	154	9530,4	1467,7
573	„ aktiv . . .	$C_{10}H_{18}O$	154	9597,9	1478,1
574	Tetrachlorchinon . . .	$C_6Cl_4O_2$	246	2114,5	520,1
575	Tetrachlorhydrochinon .	$C_6H_2Cl_4O_2$	248	2278,8	566,1
576	Tetrachlorkohlenstoff .	CCl_4	154	385,1	59,3
577	Tetrahydrobenzol . . .	C_6H_{10}	82	10859,5	890,5
578	Tetrahydrophtalsäure .	$C_8H_{10}O_4$	170	5184,3	881,3
579	Tetrahydroterephtalsäure	$C_8H_8O_4$	168	5032,2	845,0
580	Tetramethylbenzol, Durol	$C_{10}H_{14}$	134	10387,1	1391,9
581	Tetramethylendikarbonsäure *αα*-	$C_6H_8O_4$	144	4461,1	642,4
582	„ „ *αβ*	„	144	4461,5	642,5
583	Tetramethylentetrakarbonsäure *ααββ* .	$C_7H_6O_8$	218	2222,5	484,5
584	Tetraphenylmethan . .	$C_{25}H_{20}$	320	9690,1	3101,2
585	Tetrolsäure	$C_4H_4O_2$	84	5389,2	452,7
586	Thebain	$C_{19}H_{24}NO_3$	311	7845,4	2439,9
587	Theobromin	$C_7H_8N_4O_2$	180	4702,0	846,5
588	Thioharnstoff	CH_4N_2S	76	4499,0	341,9
589	Thiophen	C_7H_4S	84	7770,1	669,5
590	Thiophensäure *α*- . . .	$C_5H_4SO_2$	128	4618,7	591,2
591	Thymochinon	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7764,9	1273,4
592	Thymochinonoxim . .	$C_{10}H_{13}NO_2$	123	5817,0	715,5
593	Thymol	$C_{10}H_{14}O$	150	9000,0	1350,0
594	Tiglinsäure	$C_5H_8O_2$	100	6260,2	626,0
595	Tolan	$C_{14}H_{10}$	178	9756,7	1736,7
596	Toluchinon	$C_7H_6O_2$	122	6598,8	805,0
597	Toluidin o-	C_7H_9N	107	9007,0	963,75
598	„ m-	„	107	9016,0	964,6
599	„ p-	„	107	8952,0	957,6
600	o-Tolulnitril	C_8H_7N	117	8803,1	1030,0
601	Toluol	C_7H_8	92	10150	933,8
602	„	„	92	10189	937,4

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
1451,4	247,6	Luginin, A. Ch. (6) **18**, 402.	569
1473,3	—	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 412 (1892).	570
1467,7	93,3	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **23**, 548.	571
1470,0	91,0	Luginin, A. Ch. (6) **18**, 394.	572
1480,4	80,6	Luginin, A. Ch. (6) **18**, 396.	573
519,0	66,4	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 499 (1888).	574
564,3	90,1	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 503 (1888).	575
58,8	54,2	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **23**, 529 (1891).	576
892,0	+ 17	Stohmann, Langbein.	577
881,6	215,4	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **43**, 539 (1891).	578
845,0	182,6	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **43**, 539 (1891).	579
1393,9	29,1	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 82.	580
642,4	197,6	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **45**, 486 (1892).	581
642,5	197,5	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **45**, 486 (1892).	582
483,0	382	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 418.	583
3104,1	— 56,6	Schmidlin, C. r. **136**, 1560.	584
452,7	61,3	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 416 (1892).	585
2441,8	74,6	Leroy, A. Ch. (7) **21**, 106 (1900).	586
846,0	90,1	Matignon, C. r. **113**, 550.	587
342,8	30,5	Matignon, A. Ch. (6) **28**, (1893).	588
670,9	— 14,9	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **22**, 179 (1891).	589
592,1	85,2	Stohmann, Kleber, Ph. Ch. **6**, 356 (1890).	590
1274,6	82,4	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 478 (1888).	591
715,4	22,9	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 536 (1888).	592
1350,0	73,0	Stohmann, Rodatz, Herzberg, J. pr. Ch. **43**, 321 (1888).	593
1738,2	— 77,2	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 412 (1892).	594
626,6	119,4	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 416 (1892).	595
805,3	61,8	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 477 (1888).	596
964,7	3,8	Petit, A. Ch. (6) **18**, 152 (1889).	597
965,6	2,9	Petit, A. Ch. (6) **18**, 152 (1889).	598
958,8	9,7	Petit, A. Ch. (6) **18**, 152 (1889).	599
1030,7	— 37,2	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **18**, 120.	600
933,8	2,3	Stohmann, J. pr. Ch. **35**, 41 (1887).	601
938,5	— 2,4	Schmidlin, C. r. **136**, 1560.	602

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
603	Tolursäure o-	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	6050,9	1167,8
604	„ m-	„	193	6047,6	1167,2
605	„ p-	„	193	6050,2	1167,7
606	Toluyl-Alanin o- . . .	$C_{11}H_{13}NO_3$	207	6384,6	1321,6
607	„ p- . . .	„	207	6373,4	1319,3
608	Toluylsäure o-	$C_8H_8O_2$	136	6829,4	928,8
609	„ m- . . .	„	136	6827,1	928,5
610	„ p- . . .	„	136	6814,9	926,8
611	Toluylsäurenitril . . .	C_8H_7N	117	8803,1	1030,0
612	Trehalose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3947,0	1349,9
613	„ wasserfrei .	„	342	3947,0	1349,9
614	„ kristall. . .	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2H_2O$	378	3550,3	1345,3
615	Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	101	10363,0	—
616	Tribrassidin	$C_{69}H_{128}O_6$	1092	9714,0	10219,1
617	Trichlorchinon	$C_6HCl_3O_2$	211,5	2594,1	548,6
618	Trichlorhydrochinon . .	$C_6H_3Cl_3O_2$	213,5	2787,3	595,0
619	Trichloressigsäure . .	$C_2HCl_3O_2$	163,5	573,0	93,7
620	Trierucin	$C_{69}H_{128}O_6$	1092	9742,0	10248,6
621	Triglykolamidsäure . .	$C_6H_9NO_6$	191	2935,6	560,7
622	Trikarballylsäure . . .	$C_6H_8O_6$	176	2919,3	513,8
623	„ . . .	„	176	2936,7	516,9
624	„ . . .	„	176	2938,2	517,1
625	Trilaurin	$C_{39}H_{74}O_6$	638	8930,1	5697,4
626	„	„	638	8945,8	5707,1
627	Trimesinsäure	$C_9H_6O_6$	210	3659,5	768,5
628	Trimethylamin	C_3H_9N	59	9783	—
629	„	„	59	1000,8	590,5
630	Trimethylen	C_3H_6	42	1203,8	505,6
631	Trimethylenchlorid . .	$C_3H_4Cl_2$	111	3835,4	425,7
632	Trimethylendikarbonsäure αα-	$C_5H_6O_4$	130	3719,1	483,5
633	„ „ αβ-	„	130	3726,7	484,4
634	Trimethylkarbinol, fest .	$C_4H_{10}O$	74	8551,6	—

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
1168,2	151,3	Stohmann, Schmidt, J. pr. Ch. **53**, 348 (1896).	603
1167,6	151,9	Stohmann, Schmidt, J. pr. Ch. **53**, 348 (1896).	604
1168,1	151,4	Stohmann, Schmidt, J. pr. Ch. **53**, 348 (1896).	605
1322,3	160,2	Stohmann, Schmidt, J. pr. Ch. **53**, 348 (1896).	606
1320,0	162,5	Stohmann, Schmidt, J. pr. Ch. **53**, 348 (1896).	607
929,4	98,6	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 133 (1889).	608
929,1	98,9	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 133 (1889).	609
927,4	100,6	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 133 (1889).	610
1030,7	—34,8	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **18**, 120 (1889).	611
1349,9	538	Berthelot, Thermochemie.	612
1349,9	537,1	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 371 (1892).	613
1345,3	679,7	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 371 (1892).	614
1047,1	34,4	Muller, Bl. (2) **44**, 609 (1885).	615
10236,0	682,9	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **42**, 372 (1890).	616
547,8	67,2	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 496 (1888).	617
594,5	89,5	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 498 (1888).	618
92,8	144,7	Berthelot, A. Ch. (6) **28**, 567 (1893).	619
10265,5	636,5	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **10**, 417 (1891).	620
560,0	314,5	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. **10**, 422.	621
513,2	326,8	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 208 (1891).	622
516,3	323,7	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 417 (1892).	623
516,6	323,4	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 207 (1891).	624
5707,0	512,0	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **42**, 375 (1890).	625
5707,4	512,1	Luginin, A. Ch. (6) **11**, 226.	526
767,6	285,4	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 140.	627
577,6	14,9	Muller, Bl. **44**, 609.	628
592,0	0,5	Berthelot, A. Ch. (5) **23**, 246 (1881).	629
507,0	—17,1	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **30**, 561 (1893).	630
426,0	4,3	Berthelot, Matignon, A. Ch. (6) **28**, 573 (1893).	631
483,2	193,8	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **45**, 482 (1892).	632
484,1	192,9	Stohmann, Kleber, J. pr. Ch. **45**, 482 (1892).	633
632,8	88,2	Luginin, A. Ch. (5) **25**, 142.	634

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
635	Trimethylentetrakarbonsäure $\alpha\alpha\beta\beta$ . . .	$C_7H_6O_8$	218	2222,5	484,5
636	Trimyristin	$C_{45}H_{86}O_6$	722	9196,3	6639,7
637	„	„	722	9143,9	—
638	Tinitrobenzol, sym. . .	$C_6H_3N_3O_6$	213	3126,2	665,9
639	„ unsym. .	„	213	3195,3	680,6
640	Trioxyanthrachinon . .	$C_{14}H_8O_5$	256	5492,4	1406,0
641	Trioxyglutarsäure . .	$C_5H_8O_7$	180	2163,7	389,5
642	Trioxymethylen . . .	$(CH_2O)_n$	30_n	4059,88	122,9
643	Triphenylamin	$C_{18}H_{15}N$	245	9253,3	2267,3
644	Triphenylbenzol . . .	$C_{24}H_{18}$	306	9593,7	2935,7
645	Triphenylchlormethan .	$C_{19}H_{15}Cl$	278,5	8425,4	2346,5
646	Triphenylkarbinol. . .	$C_{19}H_{16}O$	260	8999,3	2339,8
647	„ . . .	„	260	9000,0	2340,0
648	Triphenylmethan . . .	$C_{19}H_{16}$	244	12709,8	3101,2
649	Tyrosin	$C_9H_{11}NO_3$	181	5915,9	1070,8
650	Undecylensäure . . .	$C_{11}H_{20}O_2$	184	8579,8	1578,7
651	„ . . .	$C_{11}H_{22}O_2$	186	8673,8	1613,3
652	Undekolsäure	$C_{11}H_{18}O_2$	182	8440,0	1536,1
653	Uramil	$C_4H_5N_3O_3$	143	2657,0	380,0
654	Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	86	8629,7	—
655	Valeriansäure n . . .	$C_5H_{10}O_2$	102	6640,2	677,3
656	Vanilin	$C_8H_8O_3$	152	6015,7	914,4
657	„	„	152	6015,7	914,4
658	Weinsäure	$C_4H_6O_6$	150	1745	—
659	„ krist. . . .	$C_4H_6O_6H_2O$	168	1660,8	278,4
660	„ wasserfrei .	$C_4H_6O_6$	150	1863,2	279,5
661	Xylenol o-	$C_8H_{10}O$	122	8487	—
662	„ m-	„	122	8506	—
663	„ p-	„	122	8489	—
664	Xylol o-	C_8H_{10}	100	10229	—
665	„ m-	„	100	10228	—
666	„ p-	„	100	10229	—
667	Xylose	$C_5H_{10}O_5$	150	3738,0	—
668	Zellulose	$C_6H_{10}O_5$	162	4200	680,4
669	„	„	162	4185,4	678
670	Zimtaldehyd	C_9H_8O	132	8424,4	1112,0

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
483,0	382,0	Stohmann, Kleber, J. p. Ch. **45**, 483 (1892).	635
6650,5	546,5	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **42**, 376 (1890).	636
6601,9	608,6	Luginin, A. Ch. (6) **11** 226 (1897).	637
663,8	3,7	Berthelot, Matignon, C. r. **113**, 246.	638
678,5	—11,0	Berthelot, Matignon, C. r. **113**, 246.	639
1405,8	190,4	Valeur, A. Ch. (6) **13**, 568 (1888).	640
388,7	357,3	Fogh, C. r. **114**, 923.	641
122,9	40,4	Delépine, C. r. **124**, 1526 (1897).	642
2269,0	—59,5	Stohmann, Kleber, Langbein, Ph. Ch. **6**, 354 (1890).	643
2938,3	—61,3	Stohmann, Z. ph. Ch. **6**, 338 (1890).	644
2348,5	—34,4	Schmidlin, C. r. **136**, 1561 (1903).	645
2341,8	—3,8	Stohmann, Kleber, Langbein, Ph. Ch. **6**, 340 (1890).	646
2342,0	1,7	Schmidlin, C. r. **136**, 1560 (1903).	647
3104,1	—56,6	Schmidlin, C. r. **136**, 1560 (1903).	648
1071,2	156,4	Berthelot, André, A. Ch. (6) **22**, 14 (1891).	649
1581,0	143,0	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 416 (1892).	650
1615,9	177,1	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 416 (1892).	651
1538,1	116,9	Stohmann, Kleber, Z. ph. Ch. **10**, 416 (1892).	652
379,0	170,7	Matignon, A. Ch. (6) **28**, 306 (1893).	653
742,2	72,8	Luginin, A. Ch. (5) **23**, 388.	654
681,8	137,8	Stohmann, J. pr. Ch. **49**, 107 (1894).	655
914,7	113,3	Stohmann, Langbein, Z. ph. Ch. **10**, 415.	656
914,7	115,7	Berthelot, Thermochemie.	657
261,7	321,3	Stohmann, Ph. Ch. **6**, 346 (1890).	658
277,6	374,4	Ossipow, A. Ch. (6) **20**, 374 (1890).	659
278,7	304,3	Ossipow, A. Ch. (6) **20**, 375 (1890).	660
1035,4	61,6	Stohmann, Ph. Ch. **6**, 342 (1890).	661
1037,5	59,5	Stohmann, Ph. Ch. **6**, 342 (1890).	662
1035,6	61,4	Stohmann, Ph. Ch. **6**, 342 (1890).	663
1084,3	15,2	Stohmann, J. pr. Ch. **35**, 41 (1887).	664
1084,2	15,1	Stohmann, J. pr. Ch. **35**, 41 (1887).	665
1084,3	15,1	Stohmann, J. pr. Ch. **35**, 41 (1887).	666
560,7	255,8	Berthelot, Thermochemie.	667
681,8	230,4	Berthelot, Vieille, A. Ch. (6) **6**, (1885).	668
678,0	231,0	Stohmann, Langbein, J. pr. Ch. **45**, 322 (1892).	669
1112,9	9,1	Stohmann, Z. ph. Ch. **10**, 415.	670

Nr.		Formel	Molekulargewicht	Verbrennungswärme bei konstantem Volumen pro	
				Gramm kal.	Gramm-Mol. Kal.
671	Zimtsäure	$C_9H_8O_2$	148	7038,6	1041,7
672	Zitronensäure, wasserfrei	$C_6H_8O_7$	192	2477,9	475,8
673	„ kristallisiert	$C_6H_8O_7 . H_2O$	210	2250,4	472,6
674	„	$C_6H_8O_7$	192	2477,7	475,7
	Elemente.				
675	Kohlenstoff, Diamant .	C	12	7770	—
676	„ „ .	„	12	7859	—
677	„ „ Bort	„	12	7860	—
678	„ „ „	„	12	7878,7	—
679	„ Graphit. .	„	12	7779,45	—
680	„ „ .	„	12	7901,2	—
681	„ amorph. .	„	12	8033	—
682	„ „ .	„	12	8080	—
683	„ „ .	„	12	8137,4	—
684	Schwefel	S	32	2165,6	—
685	„	„	32	2220,5	—
686	„	„	32	2221,2	—
687	„ monoklin . .	„	32	2241,2	—
688	Wasserstoff	H_2	2	34177	—
689	„	„	2	34462	—
690	„	„	2	34600	—

Verbrennungswärme bei konstantem Druck pro Gramm-Mol. Kal.	Bildungswärme bei konstantem Druck	Autor	Nr.
1042,3	79,7	Stohmann, Kleber, Langbein, J. pr. Ch. **40**, 136 (1889).	671
474,9	365,1	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 204.	672
471,7	437,3	Luginin, A. Ch. (6) **23**, 204.	673
474,6	365,4	Stohmann, J. pr. Ch. **40**, 352 (1889).	674
93,24	—	Favre, Silbermann, A. Ch. (3) **34**, 425.	675
94,31	—	Berthelot, Pétit, A. Ch. (6) **18**, 99.	676
94,34	—	Berthelot, Petit, A. Ch. (6) **18**, 104.	677
94,54	—	Favre, Silbermann, A. Ch. (3) **34**, 425.	678
93,5	—	Favre. Silbermann, A. Ch. (3) **34**, 424.	679
94,81	—	Berthelot, Pétit, A. Ch. (6) **18**, 93.	680
96,4	—	Gottlieb, J. pr. Ch. **28**, 420.	681
96,96	—	Favre, Silbermann (3) **34**, 414.	682
97,65	—	Berthelot, Pétit, A. Ch. (6) **18**, 81.	683
69,3	—	Berthelot, A. Ch. (5) **22**, 428.	684
71,1	—	Favre, Silbermann, A. Ch. (3) **34**, 44.	685
71,1	—	Thomsen, Thermoch. Untersuch. **2**, 247.	686
71,7	—	Thomsen, Thermoch. Untersuch. **2**, 247.	687
68,4	—	Thomsen, Thermoch. Untersuch. **2**, 52.	688
68,9	—	Favre, Silbermann, A. Ch. (3) **34**, 399.	689
69,2	—	Berthelot, A. Ch. (5) **23**, 177.	690

16. Verbrennungswärme

nach E. Fischer und J. Wrede

Nr.		Formel	Molekulargewicht
1	Benzoesäure	$C_7H_6O_2$	122
2	Naphthalin	$C_{10}H_8$	128
3	Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342
4	Phenylessigsäure	$C_8H_8O_2$	136
5	Glykokoll	$C_2H_5NO_2$	75
6	Alanin	$C_3H_7NO_2$	89
7	Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	131
8	Glycinanhydrid	$C_4H_6O_2N_2$	114
9	Glycylglycinäthylester	$C_6H_{12}O_3N_2$	160
10	Alaninanhydrid	$C_6H_{10}O_2N_2$	142
11	Leucinimid	$C_{12}H_{22}O_2N_2$	226
12	Glycylglycin	$C_4H_8O_3N_2$	132
13	Glycylglycinkarbonsäure	$C_5H_8O_5N_2$	176
14	α-Karbäthoxylglycylglycinester	$C_9H_{16}O_5N_2$	232
15	β-Karbäthoxylglycylglycinester	$C_9H_{16}O_5N_2$	232
16	Leucylglycylglycin	$C_{10}H_{19}O_4N_3$	245
17	Isoserin	$C_3H_7O_3N$	105
18	l-Asparaginsäure	$C_4H_7O_4N$	133
19	Glutaminsäure	$C_5H_9O_4N$	147
20	Phenylglykokoll	$C_8H_9O_2N$	151
21	Anilinoessigsäure	$C_8H_9O_2N$	151
22	Benzalhippursäureanhydrid	$C_{16}H_{11}O_2N$	249
23	Benzalhippursäure	$C_{16}H_{13}O_3N$	267
24	Benzoylphenylalanin	$C_{16}H_{18}O_3N$	269
25	Phenylalanin (inakt)	$C_9H_{11}O_2N$	165
26	Barbitursäure	$C_4H_4O_3N_2$	128
27	CC-Diäthylbarbitursäure	$C_8H_{12}O_3N_2$	184
28	Seidenfibroin	—	—
29	4-Methyluracil	$C_5H_6O_2N_2$	126
30	5-Methyluracil	$C_5H_6O_2N_2$	126
31	4-Methylhydrouracil	$C_5H_8O_2N_2$	128
32	Phenyluracil	$C_{10}H_8O_2N_2$	188
33	Kapronsäure, flüssig	$C_6H_{12}O_2$	116
34	Hydrosorbinsäure, flüssig	$C_6H_{10}O_2$	114
35	Sorbinsäure	$C_6H_8O_2$	112

organischer Verbindungen
in Wattsekunden bei 16° C

Verbrennungswärme in Wattsekunden			Verbrennungswärme in Kalorien bei konstantem Volumen		Nr.
pro Gramm bei konstantem Volumen	pro Molekül bei				
	konstantem Volumen	konstantem Druck	pro Gramm kal.	pro Molekül Kal.	
26,5455	3238,6	3239,8	6354,9	775,3	1
40,384	5169,1	5173,9	9667,8	1237,5	2
16,658	5697,0	5697,0	3987,8	1363,9	3
28,669	3899,0	3901,4	6863,4	933,4	4
13,037	977,8	977,2	3121,0	234,1	5
18,318	1630,3	1630,9	4385,3	390,3	6
27,3745	3586,0	3590,2	6553,3	858,5	7
17,467	1991,2	1990,0	4181,5	476,7	8
21,023	3363,7	3364,9	5032,9	805,3	9
23,192	3293,3	3294,5	5552,2	788,4	10
31,906	7210,7	7219,2	7638,2	1726,2	11
14,950	1973,4	1972,2	3759,1	472,4	12
11,244	1978,9	1975,3	2691,7	473,7	13
20,222	4691,6	4692,8	4841,1	1123,2	14
19,711	4573,0	4574,2	4718,8	1094,8	15
22,777	5580,5	5583,5	5452,8	1335,9	16
13,705	1439,1	1438,5	3281,0	344,5	17
12,159	1617,2	1615,4	2910,9	387,1	18
15,465	2273,4	2272,8	3702,3	544,2	19
26,496	4000,9	4002,7	6343,1	957,8	20
26,774	4042,9	4044,7	6409,7	967,9	21
31,173	7762,2	7765,2	7462,9	1858,3	22
29,013	7746,6	7749,6	6945,8	1854,5	23
29,440	7919,4	7923,6	7047,9	1895,9	24
28,206	4653,9	4656,9	6752,4	1114,1	25
11,771	1506,7	1503,1	2818,0	360,7	26
22,381	4118,1	4119,3	5358,0	985,9	27
21,587	—	—	5167,9	—	28
18,821	2371,5	2370,3	4505,8	567,7	29
18,778	2366,0	2364,8	4495,3	566,4	30
20,220	2588,2	2588,2	4840,7	619,7	31
25,216	4740,7	4740,7	6036,8	1134,9	32
30,235	3507,2	3512,0	7238,2	839,6	33
29,204	3329,2	3332,8	6991,4	797,0	34
27,819	3115,75	3117,2	6659,8	745,9	35

17. Verbrennungswärme verschiedener Eiweißstoffe

	Wärmewert pro Gramm kal.	Elementarzusammensetzung							Autor
		C	H	N	S	O	Cl	P	
I. Tierisches Eiweiß.									
Elastin	5961,3	55,03	7,20	16,91	0,18	20,68	—	—	Stohmann
Hämoglobin . . .	5910,0	55,48	7,30	17,64	1,11	17,62	—	0,82	Berthelot
„ . . .	5885,1	54,73	6,06	16,50	0,46	22,25	—	—	Stohmann
Vitellin	5780,6	51,80	7,55	15,47	1,25	22,27	—	1,66	Berthelot
„	5745,1	50,27	7,90	16,04	1,09	24,70	—	—	Stohmann
Fleischfaser . . .	5728,4	53,71	7,38	18,19	1,18	18,99	—	0,65	Berthelot
„ . . .	5720,5	52,11	7,10	16,44	1,03	23,32	—	—	Stohmann
Eieralbumin . . .	5687,4	51,77	7,03	15,43	1,62	24,15	—	—	Berthelot
„ . . .	5735,2	52,95	7,50	15,19	1,51	22,85	—	—	Stohmann
Kasein	5626,4	50,81	7,00	15,37	1,63	24,01	—	1,18	Berthelot
Milchkasein I . .	5867,0	54,02	7,33	15,52	0,75	22,38	—	—	Stohmann
„ II . .	5849,6	54,14	6,85	15,61	0,78	22,62	—	—	„
Wollfaser. . . .	5564,2	50,18	6,93	18,29	3,65	20,97	—	—	Berthelot
„	5510,2	50,20	6,72	16,54	3,70	22,84	—	—	Stohmann
Blutfibrin . . .	5529,1	51,13	6,90	17,50	1,19	23,28	—	—	Berthelot
„	5637,1	52,93	7,16	16,72	1,13	22,06	—	—	Stohmann
Ossein	5410,4	50,10	7,01	17,91	0,38	24,60	—	—	Berthelot
„	5039,9	48,63	6,64	16,34	0,95	27,44	—	—	Stohmann
Chondrin	5342,4	50,89	7,14	15,60	2,00	23,93	—	0,45	Berthelot
„	5130,6	49,14	6,67	15,37	1,26	27,56	—	—	Stohmann
Fibroin	5095,7	48,09	6,37	17,96	0,17	27,41	—	—	Berthelot
„	4979,6	48,63	6,08	18,97	—	26,32	—	—	Stohmann
Chitin	4655,0	46,82	6,76	7,77	0,15	38,50	—	—	Berthelot
„	4650,3	45,15	6,40	6,86	—	41,59	—	—	Stohmann
Hautfibroin . . .	5355,1	49,92	5,75	18,01	0,30	26,02	—	—	„
Hausenblase . . .	5240,1	48,53	6,91	18,45	0,57	25,54	—	—	Berthelot
Tunicin	4146,8	45,55	6,60	1,88	0,50	45,33	—	0,14	„
Serumalbumin . .	5917,8	53,93	7,65	15,15	1,18	22,09	—	—	Stohmann
Syntonin	5907,8	53,64	7,44	15,76	1,09	22,07	—	—	„
Eidotter	5840,9	53,50	7,31	15,26	1,11	22,82	—	—	„
Kristallis. Eiweiß .	5672,0	51,48	6,76	18,14	0,96	22,66	—	—	„
Fleisch (entfettete aschefreie Trockensubstanz)	5662,6	—	—	16,38	1,09	—	—	—	„
„ „	5640,9	52.02	7,30	16,36	1,01	23,31	—	—	„
„ „	5656,9	53,40	8,04	16,30	—	22,19	—	—	Rubner
„ „	5700,8	52,69	7,17	16,57	0,52	23,05	—	—	Köhler

	Wärmewert pro Gramm kal.	Elementarzusammensetzung							Autor
		C	H	N	S	O	Cl	P	
Fleisch v. Rind . .	5677,6	52,54	7,14	16,67	0,52	23,12	—	—	Köhler
„ „ Schwein .	5675,8	52,71	7,17	16,60	0,59	22,95	—	—	„
„ „ Hammel .	5638,7	52,53	7,19	16,64	0,69	22,96	—	—	„
„ „ Kaninchen	5616,6	52,83	7,10	16,90	—	—	—	—	„
„ „ Huhn . .	5617,3	52,36	6,99	16,88	0,5	23,28	—	—	„
„ „ Pferd . .	5599,0	52,64	7,10	15,55	0,64	24,08	—	—	„
Harnacks Eiweiß .	5553,0	50,69	6,68	14,51	1,89	23,67	—	—	Stohmann
Konglutin . . .	5479,0	50,78	6,74	17,51	0,79	24,18	—	—	„
Pepton	5298,8	50,10	6,45	16,42	1,24	25,79	—	—	„
II. Vegetabilisches Eiweiß.									
Amandin	5543	51,30	6,90	18,90	0,43	22,47	—	—	Benedikt Osborn
Corylin	5590	50,72	6,86	19,03	0,83	22,56	—	—	„
Excelsin	5737	52,23	6,95	18,26	1,09	21,47	—	—	„
Edestin	5635	51,36	7,01	18,65	0,88	22,10	—	—	„
Globulin (aus Baumwollsamen) . .	5596	51,71	6,86	18,30	0,62	22,51	—	—	„
Vignin	5718	52,64	6,95	17,25	0,42	22,74	—	—	„
Glycinin	5668	52,01	6,89	17,47	0,71	22,92	—	—	„
Legumin	5620	51,72	6,95	18,04	0,39	22,90	—	—	„
„	5793,1	53,22	7,17	15,18	0,46	23,97	—	—	„
Phaselin	5726	52,57	6,97	15,84	0,33	24,29	—	—	„
Conglutin (blaue Lupine)	5475	51,13	6,86	18,11	0,32	23,10	—	—	„
„ α (gelbe Lupine)	5542	51,75	6,96	17,57	0,62	23,10	—	—	„
„ β „ „	5359	49,91	6,81	18,40	1,67	23,21	—	—	„
Vicilin	5683	52,29	7,03	17,11	0,17	23,40	—	—	„
Legumelin . . .	5676	53,31	6,71	16,08	0,97	22,92	—	—	„
Gliadin	5738	52,72	6,86	17,66	1,03	21,73	—	—	„
Glutenin	5704	52,34	6,83	17,49	1,08	22,26	—	—	„
Globulin (Weizen) .	5358	51,03	6,85	18,30	0,69	23,13	—	—	„
Hordein	5916	54,29	6,80	17,20	0,85	20,86	—	—	„
Bynin	5807	55,03	6,67	16,26	0,84	21,20	—	—	„
Pflanzenfibrin . .	5941,6	54,39	6,92	15,39	1,02	22,28	—	—	Stohmann
„ . .	5832,3	53,71	7,31	17,43	1,05	20,11	—	—	Berthelot
Kleber	5990,3	55,11	7,53	15,73	1,00	20,30	—	—	„

A. Köhler, Z. phys. Chem. **31**, 479 (1900—1901).

J. Benedikt und Th. Osborne, Journ. of Biol. Chem. **3**, 119 (1907).

18. Verbrennungswärme natürlicher Fette und Öle

	Wärmewert pro Gramm		Autor
	bei konstantem Volumen kal.	bei konstantem Druck kal.	
Tierfette.			
Schwein, Nierenfett	9473,6	9489,1	Stohmann, Langbein
„ Darmfett	9483,3	9498,8	„ „
„ ranziges Fett	8565,4	8580,9	„
„	9423,0	9438,5	Rubner
„ (1900)	9451,0	9466,0	Sherman, Snell
„ (1899)	9447,0	9462,0	„ „
„ Fett 4—5 Jahre alt . .	9394,0	9409,0	„ „
„ „ 3 „ „ . .	9372,0	9387,0	„ „
Rind, Nierenfett	9484,6	9500,1	Stohmann, Langbein
„ Darmfett	9486,8	9502,3	„ „
„ ranziges Fett	8760,8	8776,3	„ „
Schaf, Darmfett	9494,8	9510,3	„ „
„ Nierenfett	9492,4	9507,5	„ „
„ ranziges Fett	8980,4	8995,9	„ „
Pferd, Kammfett	9351,5	9367,0	Stohmann
„ Nierenfett	9409,5	9425,0	„
Ente, frisches Fett	9469,0	9484,5	„
„ ranziges Fett	9465,8	9481,3	„
Gans, frisches Fett.	9469,0	9484,5	„
„ ranziges Fett	9352,3	9367,8	„
Hundefett	9314,5	9330,0	„
Mensch, Pannic. adip.	9352,9	9368,4	„
„ Nierenfett	9395,5	9411,0	„
Butter, frisch	9215,8	9231,3	Stohmann, Langbein
„ ranzig	9212,5	9228,0	„ „
Schweinemilchfett	9049,0	9064,5	Ostertag, Zuntz
Lezithin aus Eidotter (Merck) . .	7699,0	7714,5	Glikin
Dorschleberöl, frisch	9437,0	9452,0	Sherman, Snell
„ alt	9277,0	9292,0	„ „
Haifischleberöl, raffin.	9360,0	9375,0	„ „
„ roh	9371,0	9386,0	„ „
Walfischtran	9473,0	9488,0	„ „
Walrat	9946,0	9964,0	„ „
Pflanzenfette.			
Leinöl I	9472,5	9488,0	Stohmann
„ II	9424,5	9439,0	„
„ I (1900)	9364,0	9379,0	Sherman, Snell

	Wärmewert pro Gramm		Autor
	bei konstantem Volumen kal.	bei konstantem Druck kal.	
Leinöl II (1898)	9379	9394	Sherman, Snell
„ III (mehrere Jahre alt)	9215	9230	„ „
„ gekocht	8810	8824	„ „
Olivenöl I	9451,5	9467,0	Stohmann
„ II	9442,5	9458,0	„
„ III	9592,5	9608,0	„
„ I	9457,0	9472,0	Sherman, Snell
„ II	9451,0	9466,0	„ „
Rüböl I	9611,5	9627,0	Stohmann
„ II	9744,5	9759,0	„
„ I	9489,0	9504,0	Sherman, Snell
„ II	9462,0	9477,0	„ „
„ III	9412,0	9427,0	„ „
Mohnöl I	9581,5	9597,0	Stohmann
„ II	9546,5	9562,0	„
„	9382,0	9397,0	Sherman, Snell
Maisöl (1900)	9413,0	9428,0	„ „
„ (1898)	9436,0	9451,0	„ „
„ roh	9419,0	9434,0	„ „
Baumwollsamenöl I	9396,0	9411,0	„ „
„ II	9401,0	9416,0	„ „
„ III	9390,0	9405,0	„ „
„ roh	9397,0	9412,0	„ „
„ „	9336,0	9351,0	„ „
„ alt	9323,0	9338,0	„ „
„ sehr alt	9168,0	9183,0	„ „
Sesamöl	9395,0	9410,0	„ „
Rizinusöl I	8863,0	8877,0	„ „
„ II	8835,0	8849,0	„ „
Arachisöl	9412,0	9427,0	„ „
Mandelöl I	9454,0	9469,0	„ „
„ II	9311,0	9326,0	„ „
Ätherisch. Extrakt aus Leinsamen	9064,5	9080,0	Stohmann
„ „ „ Hanfsamen	9144,5	9160,0	„
„ „ „ Mohnsamen	9253,5	9269,0	„
„ „ „ Senfsamen	9336,5	9352,0	„
„ „ „ Rapssamen	9388,5	9404,0	„
„ „ „ Rübsensamen	9433,5	9449,0	„
„ „ „ Wiesenheu	8765,5	8781,0	„
„ „ „ Kleeheu	8973,5	8989,0	„
Harzöl	10145	10159	Sherman, Snell

19. Brennwert der Nahrungs- und Genußmittel

bezogen auf frische Substanz in Grammkalorien nach J. König

	Roh-kalorien	Rein-kalorien
A. Tierische Nahrungsmittel.		
Fleisch.		
Rindfleisch, fett . . .	3195	3057
„ mittelfett .	1660	1601
„ mager . .	1251	1214
Hammelfleisch, fett . .	3593	3434
„ mager .	1361	1314
Schweinefleisch, fett .	4170	3979
„ mager	1557	1504
Ziegenfleisch	1398	1353
Pferdefleisch	1304	1256
Rehfleisch	1191	1158
Hasenfleisch	1241	1207
Kaninchenfleisch, fett .	1975	1903
Haushuhnfleisch, mager	1136	1106
„ fett .	1810	1744
Truthahnfleisch, mittelf.	1984	1914
Entenfleisch (wilde) .	1477	1434
Gänsefleisch, fett . .	5009	4778
Taubenfleisch	1194	1162
Zunge (Hammel, Kalb und Rind) . . .	2401	2300
Lunge	987	890
Herz	1802	1643
Niere	1320	1193
Milz	1289	1167
Leber	1436	1304
„ (Kaninchen) . .	1480	1355
„ (Hase)	1246	1122
Lunge „	1081	974
Herz „	1095	987
Niere „	1203	1086
Innere Teile vom fetten Huhn	2737	2553
Innere Teile „ mageren „	1252	1140
Lunge, Leber und Herz von fetter Gans .	1601	1488
Magen von fetter Gans	1561	1424
Knochenmark	8515	7913
Fettgewebe	8055	7486
Rindstalg	9149	8508
Schweineschmalz . .	9223	8854
Schweineschwarte . .	2056	1844
Grieben	5144	4672
Knochen	2330	—
Blut	893	871
Rauchfleisch v. Ochsen	2737	2633
Zunge vom Rind geräuchert u. gesalzen	4135	3938
Schinken, gesalzen . .	1886	1819
„ „ und geräuchert	4586	4387
Speck, gesalz. u. geräuch.	7205	6856
„ „	7515	7151
Gänsebrust	4011	3839
Büchsenfleisch, fettreich	2601	2509
„ fettarm .	1576	1528
Wurst		
Rindfleisch-Schlackwurst	3493	3343
Weiche Mett-, Schlack- oder Knackwurst .	4714	4501
Cervelatwurst . . .	5428	5185
Salami- oder Hartwurst	5850	5591
Schinkenwurst . . .	3925	3748
Sülzenwurst	3237	3103
Blutwurst, bessere Sorte	2642	2433
„ schlechtere „	1958	1779
Leberwurst, bessere „	4218	3827
„ mittlere „	3437	3134
„ schlechtere „	2713	2494
Trüffelwurst, bessere „	4508	4092
„ schlechtere „	5335	4843

	Roh-kalorien	Rein-kalorien
Frankfurter Würstchen	4341	4144
Erbswurst	5244	4834
Fleisch von Fischen.		
Lachs oder Salm . .	2280	2136
Flußaal	3147	2900
Meeraal	1595	1504
Häring	1456	1370
Strömling	1393	1324
Weißfisch	1569	1477
Makrele	1738	1636
Heilbutte	1376	1306
Alse	1786	1680
Gemeiner Maifisch . .	2253	2113
Karpfen, gefüttert . .	1618	1520
„ nicht gefüttert	1089	1045
Brasse	1162	1104
Hecht	940	909
Gem. Schellfisch . . .	843	816
Kabliau oder Dorsch .	801	775
Flußbarsch	980	947
Scholle	940	904
Seezunge	755	729
Rochen	1028	992
Gründling	978	938
Flunder	742	716
Forelle	1122	1077
Lachsforelle	916	884
Stör	958	924
Stint	853	822
Plötze	893	860
Gemeiner Merlan . .	823	797
Schwarzer Merlan . .	896	867
Meeräsche	999	962
Schleie	880	852
Steinbutte	1087	1041
Austern, Fleisch . .	884	852
„ Flüssigkeit .	99	99
„ Fleisch u. Flüssigk.	537	518
Kammuschel (Fleisch u. Flüssigkeit . . .	864	825
Hummer, frisch . . .	876	826
„ eingelegt . .	999	945
Flußkrebs, frisch . .	857	814
„ eingelegt .	701	665
Krabbe, frisch . . .	985	935
„ eingelegt . .	1329	1260
Riesenschildkröte . .	943	894
Froschschenkel, eingel.	1370	1303
Burgunder Schnecke .	957	908
Weinbergschnecke . .	936	885
Schnirkelschnecke (gekocht)	843	797
Fischkonserven.		
Schellfisch, getrocknet .	4010	3885
„ getrockn. u. geräuch.	3728	3604
„ geräuchert . . .	1146	1110
„ amerikan. (Heilbutte)	2397	2241
Laberdan, gesalzener Kabliau	1342	1300
Hering, gesalzen (Pökelhering)	2546	2377
„ geräuch. (Bückling)	1812	1710
Sardelle, gesalzen . .	1283	1232
Sprotte (Kiel), geräuch.	2619	2454
Anchovis, in Öl eingem. (Sardines à l'huile)	2308	2176
Anchovis, ohne Öl . .	2123	2014
Lachs oder Salm, geräuchert u. gesalzen	2290	2155
Kalifornischer Salm (in Büchsen)	2433	2273
Makrele, gesalzen . .	3018	2802
Neunauge, geräuchert .	3420	3166
„ mariniert .	2970	2745
Thunfisch, in Büchsen eingemacht . . .	1421	1355

	Roh-kalorien	Rein-kalorien
Thunfisch, in Öl, fett	3230	3012
„ „ „ mager	2604	2454
Aal in Gelee	2168	2009
Kaviar, körnig	2770	2661
„ gepreßt	3324	3195
Eier		
Haushuhn	1752	1678
Ente	2028	1939
Gans	2058	1970
Truthuhn	1721	1649
Perlhuhn	1801	1724
Regenpfeifer	1701	1629
Kiebitz	1692	1621
Milch.		
Frauenmilch	700	682
Kuhmilch	704	672
Magermilch	395	376
Ziegenmilch	746	712
Schafmilch	990	943
Büffelmilch	1117	1065
Zebumilch	806	771
Kameelmilch	670	641
Lamamilch	705	675
Renntiermilch	2180	2070
Stutenmilch	440	424
Eselmilch	464	447
Maultiermilch	533	512
Kaninchenmilch	1801	1706
Elefantenmilch	2368	2256
Hundemilch	1455	1382
Schweinemilch	898	853
Milchprodukte.		
Rahm oder Sahne	2569	2441
Kuhbutter	7846	7614
Ziegenbutter	7728	7494
Schafbutter	4100	3971
Büffelbutter	3946	3828
Buttermilch von der Kuhbutter	440	417
Kondensierte Kuhmilch mit Zusatz von Rohrzucker	3484	3391
„ Kuhmilch ohne Zusatz	2160	2058
„ Ziegenmilch mit Rohrzucker	4097	3948
„ Stutenmilch ohne Rohrzucker	3608	3480
Kuhmilchpulver	4964	4743
Rahmkäse	4283	3926
Fettkäse	4149	3808
Halbfettkäse	3758	3459
Magerkäse	3038	2833
Sauermilchkäse	2368	2223
Molkenkäse	3035	2916
Schaf-(Roquefort-) Käse	4327	3965
Renntierkäse	5278	4817
Stutenkäse	5138	4712
Ziegen-Molkenkäse	4029	3791
Kuhmolken	244	236
Kefir aus Kuhmilch	600	588
Kumys aus Stutenmilch	463	457
„ „ Kuhmilch	553	545
„ „ abgerahmter Milch	479	469
„ „ Molken	358	347

B. Pflanzliche Nahrungsmittel.

	Roh-kalorien	Rein-kalorien
Samen und Früchte.		
Erbsen	3409	2710
Schminkbohnen	3550	2734
Linsen	3547	2718
Mohnsamen	5486	4708
Erdnuß (enthülst)	6094	5184
Kokosnuß, Samenkern	7158	6329
Bucheckern, entschält	5176	4377

	Roh-kalorien	Rein-kalorien		Roh-kalorien	Rein-kalorien
Haselnuß	6952	6073	Reisstärke	3446	3332
Wallnuß, lufttrocken .	6766	5899	Kartoffelstärke . . .	3274	3162
Mandeln, süße . . .	6507	5620	Arrowrootstärke (Tapioka)	3825	3304
Paranuß	7193	6325	Sagostärke od. Sagomehl	3365	3235
Kastanien, frisch . .	2266	1894			
Johannisbrot	2338	1840	**Backwaren.**		
Banane, Fruchtfleisch .	970	788	Weizenbrot, feineres .	2691	2528
Wassernuß	2479	1984	„ gröberes .	2532	2336
Mehle.			„ Graham- .	2361	2078
Weizenmehl, feinstes .	3611	3442	Weizenzwieback, gewöhnlicher	3716	3458
„ gröberes .	3600	3253	„ feinerer . .	3897	3622
Weizengries	3514	3240	„ feinster (Biskuits, Kakes)	4207	3957
Roggenmehl	3552	3196	Roggenbrot, feineres .	2434	2197
Gerste, geschälte . .	3797	3290	„ Kommißbrot .	2392	2135
Gerstengriesmehl . .	3559	3124	„ Pumpernickel	2325	1940
Gerstenschleimmehl . .	3586	3301	Roggen-Zwieback . .	3495	3160
Hafer, geschält . . .	3859	3182	Weizen-Roggen-Brot .	2460	2242
Hafergrütze	3924	3345	Haferbrot	2136	1792
Hafermehl (Flocken) .	3984	3410	Haferzwieback (Kakes)	4049	5489
Maismehl	3625	3357	Gerstenbrot	2042	1696
Maisgries	3646	3344	Gerstenzwieback . . .	3315	2853
Reis, geschält . . .	3541	3303	Maisbrot	2272	2087
Reismehl (feinstes) . .	3579	3379	Erdnußmehl-Brot . .	3602	2836
Sorgohirse, geschält .	3572	3105	„ Zwieback .	5229	4242
Sorgohirsenmehl . . .	3635	3220	Haselnuß-Roggenmehl-Brot	2885	2206
Buchweizen, geschält .	3538	3212	Aleuronatbrot mit wenig Kleber	2488	2282
Buchweizengries . . .	3538	3185	Aleuronatzwieback mit wenig Kleber . .	4288	3707
Buchweizenmehl . . .	3522	3228	Aleuronatzwieback mit viel Kleber . . .	4370	3811
Bohnenmehl	3678	3267	Albumin-Kraftbrot . .	2793	2558
Erbsenmehl	3696	3289	„ Kraftzwieback	4146	3783
Linsenmehl	3687	3277	Degeners Kraftbrot . .	2854	2689
Sojabohnenmehl . . .	4517	4074	Pepton-Brot	2315	2188
„ entfettet	3707	3233			
Stärkemehle.					
Weizenstärke	3437	3309			
Maisstärke (Maizena, Mondamin) . . .	3463	3343			

	Roh-kalorien	Rein-kalorien		Roh-kalorien	Rein-kalorien
Wurzelgewächse.			Artischoke, Blütenboden	464	372
Kartoffeln	945	885	Artischoke, unterer Teil		
Bataten	1252	1013	der Hüllschuppen	670	551
Kerbelrüben	1421	1233	Rhabarber	205	156
Zuckerkartoffeln	715	634	Blumenkohl	334	258
Runkelrübe	446	388	Butterkohl	483	376
Bambusschößlinge	209	248	Winterkohl	742	580
Zuckerrübe	768	635	Rosenkohl	525	403
Möhren	480	408	Savoyerkohl	467	357
Kohlrübe, Brass. nap.			Rotkraut	342	271
esculenta	379	345	Weißkraut	308	244
„ Brass. rapa rapif.	320	290	Spinat	370	278
Gemüse.			Gemüsekonserven getrocknet.		
Einmachrotrübe	413	336			
Kleine Speisemöhre	398	324	Kartoffeln-Schnitte,		
Teltower Rübchen	637	511	Scheiben oder Gries	3473	3251
Kohlrabe	485	387	Lauch	3620	2884
Rettig	440	356	Zwiebeln	2753	2238
Radischen	225	179	Sellerie, Wurzeln	3025	2418
Sellerie	580	470	„ Blätter	2763	2116
Meerrettig	800	649	Kohlrabe	3113	2503
Pastinak	697	566	Karotten in Scheiben	3084	2469
Knollen v. Perlzwiebeln	1166	962	Grüne Schnittbohnen	3032	2398
„ v. blaßrot. Zwiebeln	506	413	Wirsing	2825	2227
„ „ Lauch, Porree	425	334	Blumenkohl	2945	2233
„ „ Knoblauch	1385	1124	Grünkohl	3310	2553
Blätter von blaßroten			Rosenkohl	3062	2356
Zwiebeln	405	312	Rotkohl	2856	2267
„ von Lauch, Porree	326	250	Weißkohl	2969	2370
„ „ Schnittlauch	635	491	Spargel, eingemacht	172	134
Kürbis, Fruchtfleisch	325	264	Artischocken „	217	177
Gurke	151	119	Tomaten „	233	183
Melone, Fruchtfleisch	307	250	Kürbis „	241	195
Liebesapfel, Tomate	223	177	Unreife Erbsen „	530	420
Grüne Gartenerbsen	864	676	Schnittbohnen „	162	128
Grüne Buffbohnen	587	454	Salatbohnen „	650	557
Schnittbohnen	409	324	Sauerkohl	219	164
Spargel	203	156	Saure Gurke	72	54

	Roh-kalorien	Rein-kalorien
Pilze.		
Feld-Champignon, frisch	397	291
„ „ getrocknet	3404	2490
Steinpilz, frisch . . .	503	369
„ getrocknet .	3404	2495
Speise-Morchel, frisch .	379	279
„ „ getrocknet	3053	2269
Speise-Lorchel, frisch .	390	293
„ „ getrocknet	3105	2351
Trüffel, frisch . . .	677	495
„ getrocknet . .	2820	2055
Obst.		
Äpfel, frisch	533	517
„ getrocknet . .	2375	2312
Birnen, frisch . . .	504	491
„ getrocknet . .	2445	2373
Pflaumen, frisch . . .	592	574
„ getrocknet .	2064	2002
Aprikosen, frisch . .	404	386
„ getrocknet. .	1434	1371
Reineclaude	567	549
Weintrauben	739	720
Rosinen	2670	2590
Mirabellen	554	534
Pfirsiche	404	386
Kirschen	536	512
Erdbeeren	434	419
Himbeeren	335	313
Heidelbeeren	333	317
Brombeeren	367	345
Maulbeeren	552	537
Stachelbeeren	421	407
Johannisbeeren . . .	420	406
Preißelbeeren	251	245
Wacholderbeeren . .	704	688
Mispeln	692	673
Persimonen	1262	1227
Granatäpfel	705	679

	Roh-kalorien	Rein-kalorien
Feigen, frisch . . .	687	658
„ getrocknet . .	2470	2381
Apfelsinen	485	464
Zitronen	431	414
Korinten	2828	2758
Datteln	3028	2946
Marmeladen.		
Äpfelmarmelade . . .	2329	2279
Birnenmarmelade . .	1904	1862
Pflaumenmarmelade. .	2294	2242
Johannisbeermarmelade	2504	2447
Erdbeermarmelade . .	2685	2623
Brombeermarmelade .	2003	1955
Himbeermarmelade . .	2700	2640
Ananasmarmelade . .	2454	2401
Apfelsinenmarmelade .	2117	2075
Tutti-Frutti	2653	2591
Pflaumenmus	1572	1516
Fruchtgelees.		
Äpfel-Gelee	2425	2371
Erdbeer-Gelee . . .	2270	2220
Johannisbeer-Gelee . .	2328	2280
Pflaumen-Gelee . . .	2000	1958
Pfirsich-Gelee . . .	2792	2735
Ananas-Gelee	3197	3129
Heidelbeer-Gelee . . .	2537	2485
Brombeer-Gelee . . .	2374	2324
Süßstoffe.		
Rübenzucker (rein) . .	3995	3915
Rohrzucker	3878	3797
Stärkezucker	3326	3260
Stärkezucker-Sirup . .	3216	3152
Kapillärsirup	3202	3138
Blütenhonig	3241	3164
Rohrzuckerhonig . .	3139	3076
Tannenhonig	3287	3217
Honigtauhonig . . .	3296	3203

	Roh-kalorien	Rein-kalorien
Türkischer Honig . .	3669	3596
Dattelhonig	2597	2545
Kunsthonig (inv. Rohrzucker)	3227	3162
Fruchtsäfte.	in 1 cm	
Äpfelsaft	591	578
Birnensaft	621	607
Kirschsaft	760	739
Erdbeersaft	328	321
Heidelbeersaft . . .	408	400
Stachelbeersaft . . .	397	388
Johannisbeersaft . . .	540	526
Preißelbeersaft . . .	553	537
Zitronensaft	411	400
Apfelsinensaft . . .	507	494
Bier.		
Schank- oder Winterbier . .		446,8
Lager- oder Sommerbier . .		474,9
Exportbier		558,6
Bock-, Doppel- oder Märzenbier		655,6
Weißbier		406,3
Reisbier		531,3
Maisbier		494,9
Porter		674,3
Ale		605,4
Malzextraktbier		726,3
Braunschweiger Mumme . .		2383,8
Seefahrtsbier		1797,6
Kwaß		235,7
Weißwein.		
Mosel und Saar		601,5
Rheingau und Maingau . .		675,2
Nahe- und Glantal		659,6
Rheinhessen		598,4
Bergstraße		676,0
Odenwald		660,3

	Rein-kalorien
Pfalz	682,6
Franken	570,7
Württemberg	533,3
Baden	545,9
Elsaß	530,2
Lothringen	531,4
Rotwein.	
Rheingau und Maingau .	723,3
Ahrtal	769,7
Rheinhessen	709,8
Württemberg	575,9
Baden	618,7
Elsaß	589,0
Lothringen	511,9
Bordeaux	659,8
Süßwein.	
Auslesewein, Pfälzer . .	815,9
„ Rheinischer .	968,9
Tokayer, Essenz	1636,4
„ Ausbruch (echt) .	1270,6
„ „ des Handels	1591,1
„ herb	1012,8
Ruster Ausbruch	1650,9
Meneser Ausbruch (rot) .	1517,7
Achaier (Kalavrita) . . .	1224,2
Malvasier (Moskato) . . .	1565,1
Marsala	1059,1
Sherry	1290,9
Malaga	1716,6
Portwein	1463,4
Madeira	1223,4
Muskat (Algier)	1498,9
Wermutwein	1192,3
Amaren	1411,6
Schaumwein, trocken . .	830,8
„ süß	1159,8

	Reinkalorien		Reinkalorien
Obstwein.		**Branntwein.**	
Äpfelwein	428,6	Gewöhnl. Trinkbranntwein .	2746
Birnenwein	488,7	Äpfelbranntwein	3544
Obst-Schaumwein	696,4	Birnenbranntwein	3062
Kirschwein	633,8	Kirschbranntwein	3064
Stachelbeerwein, herb . . .	645,8	Zwetschenbranntwein (Slivowitz)	2970
„ süß . . .	1300,8	Tresterbranntwein	2843
Johannisbeerwein, herb . .	801,1	Kognak, echter	3499
„ süß . .	1172,8	„ Verschnitt . . .	3037
Heidelbeerwein, herb . . .	620,4	Rum, echter	3876
„ süß . . .	910,0	„ Verschnitt	2908
Erdbeerwein	1301,6	Arrak	3691
Himbeerwein	1290,4		

20. Lösungswärmen anorganischer Körper

bezogen auf g-Molekül des Körpers nach J. Thomsen

	Formel	Molekulargewicht	Molekularwasser	Lösungswärme in kalorien
Aluminiumchlorid	Al_2Cl_6	266,6	2500	+153690
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	53,35	200	—3840
Ammoniumbromid	NH_4Br	98	200	—4380
Ammoniumjodid	NH_4J	145	200	—3550
Ammoniumnitrat	NH_4NO_3	80	200	—6200
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	132	200	—2370
Antimonchlorid	$SbCl_5$	296,5	1100	+35440
Antimonchlorür	$SbCl_3$	225,7	750	+8170
Arsenchlorür	$AsCl_3$	181	450	+17580
Ammoniumplatinchlorür . .	$Pt(NH_4)_2Cl_4$	372	660	—8480
Bariumchlorat	$Ba(ClO_3)_2 + H_2O$	322	600	—11240
Bariumbromid	$BaBr_2$	297	400	+4980
„	$BaBr_2 + 2H_2O$	333	400	—4130
Bariumchlorid	$BaCl_2$	108	400	+2070
„	$BaCl_2 + 2H_2O$	244	400	—4930
Bariumdithionat	$BaS_2O_6 + 2H_2O$	333	400	—6930

	Formel	Molekulargewicht	Molekularwasser	Lösungswärme in kalorien
Bariumhypophosphat	$Ba(H_2PO_2)_2 + 2H_2O$	285	800	+290
Bariumjodid	$BaJ_2 + 7H_2O$	516	500	—6850
Bariumnitrat	$Ba(NO_3)_2$	261	400	—9400
Bariumsulfat	$BaSO_4$	233	—	—5580
Berylliumsulfat	$BeSO_4 + 4H_2O$	177,7	1200	+3300
Bleibromid	$PbBr_2$	366	2500	—10040
Bleichlorid	$PbCl_2$	277	1800	—6800
Bleidithionat	$PbS_2O_6 + 4H_2O$	438	400	—8540
Bleinitrat	$Pb(NO_3)_2$	330	400	—7610
Bromwasserstoff	HBr	81	400	+19940
Ceriumsulfat	$Ce_2(SO_4)_3 + 4 \cdot 4H_2O$	642,4	1200	+16130
Chlorwasserstoff	HCl	36,5	300	+17310
Eisenchlorür	$FeCl_2$	127	350	+17900
„	$FeCl_2 + 4H_2O$	199	400	+2750
Eisenchlorid	Fe_2Cl_6	325	2000	+63360
Eisenvitriol	$FeSO_4 + 7H_2O$	278	400	—4910
Goldbromid	$AuBr_3$	436,7	2000	—3760
Goldbromidbromhydrat . .	$AuBr_3 \cdot HBr + 5H_2O$	607,7	1000	—11400
Goldchlorid	$AuCl_3$	303,2	900	+4450
„	$AuCl_3 + 2H_2O$	339,2	600	—1690
Goldchloridchlorhydrat . .	$AuCl_4H + 4H_2O$	411,7	400	—5830
Hydroxylaminchlorid . . .	$NH_2 \cdot OH \cdot HCl$	69,5	400	—3650
Jodwasserstoff	HJ	128	500	+19210
Kaliumbromat	$KBrO_3$	167	200	—9760
Kaliumbichromat	$K_2Br_2O_7$	295	400	—16700
Kaliumbromid	KBr	119	200	—5080
Kaliumchlorat	$KClO_3$	122,5	400	—10040
Kaliumchlorid	KCl	74,5	200	—4440
Kaliumjodid	KJ	166	200	—5110
Kaliumkarbonat	K_2CO_3	138	400	+6490
„	$K_2CO_3 + \frac{1}{2}H_2O$	147	400	+4280
„	$K_2CO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$	165	400	—380
Kaliumnitrat	KNO_3	101	200	—8520
Kaliumpermanganat . . .	$KMnO_4$	158	1000	—20790
Kaliumsulfat	K_2SO_4	174	400	—6380
Kaliumdithionat	$K_2S_2O_6$	238	500	—13010
Kaliumtrithionat	$K_2S_3O_6$	270	500	—12460
Kaliumtetrathionat . . .	$K_2S_4O_6$	302	500	—13150

	Formel	Molekulargewicht	Molekularwasser	Lösungswärme in kalorien
Kalium-Palladiumchlorür .	PdK_2Cl_4	320,3	800	—13630
Kalium-Palladiumchlorid . .	PdK_2Cl_6	391,3	—	—15000
„ Platinchlorür . . .	K_2PtCl_4	414,1	600	—12220
„ Platinchlorid . . .	K_2PtCl_6	485	—	—13760
„ Platinbromür . . .	K_2PtBr_4	591,7	800	—10630
„ Platinbromid . . .	K_2PtBr_6	751	2000	—12260
„ Quecksilberbromid .	HgK_2Br_4	598	660	—9750
„ Quecksilberchlorid .	$HgK_2Cl_4+H_2O$	420	600	—16390
„ Quecksilberjodid . .	HgK_2J_4	786	800	—9810
„ Zinnchlorür . . .	$SnK_2Cl_4+H_2O$	356,3	600	—13420
Kadmiumbromid	$CdBr_2$	271,2	400	+440
„	$CdBr_2+4H_2O$	343,2	600	—7290
Kadmiumchlorid	$CdCl_2$	183	400	+3010
„	$CdCl_2+2H_2O$	219	400	+760
Kadmiumjodid	CdJ_2	364,8	400	—960
Kadmiumnitrat	$Cd(NO_3)_2+H_2O$	253,3	400	+4180
„	$Cd(NO_3)_2+4H_2O$	307,3	400	—5040
Kadmiumsulfat	$CdSO_4$	208	400	+10740
„	$CdSO_4+H_2O$	226	400	+6050
„	$CdSO_4\,{}^8/_3H_2O$	256	400	+2660
Kalziumbromid	$CaBr_2$	271	400	+24510
„	$CaBr_2+6H_2O$	379	400	—1090
Kalziumchlorid	$CaCl_2$	111	400	+17410
„	$CaCl_2+6H_2O$	219	400	—4340
Kalziumdithionat	$CaS_2O_6+4H_2O$	272	400	—7970
Kalziumjodid	CaJ_2	364,8	400	+27690
Kalziumnitrat	$Ca(NO_3)_2$	235	400	+3950
„	$Ca(NO_3)_2+4H_2O$	307	400	—7250
Kobaltchlorür	$COCl_2$	129,3	400	+18340
„	$CoCl_2+6H_2O$	237,1	400	—2850
Kobaltnitrat	$Co(NO_3)_2+6H_2O$	290,1	400	—4960
Kobaltsulfat	$CoSO_4+7H_2O$	280,1	800	—3570
Kupferbromid	$CuBr_2$	222,7	400	—4210
Kupferchlorid	$CuCl_2$	134,5	600	+11080
„	$CuCl_2+2H_2O$	170,5	400	+8250
Kupferdithionat	$CuS_2O_6+5H_2O$	313,5	400	—4870
Kupfernitrat	$Cu(NO_3)_2+6H_2O$	295,5	400	—10710
Kupfersulfat	$CuSO_4$	159,5	400	+15800

	Formel	Molekulargewicht	Molekularwasser	Lösungswärme in kalorien
Kupfersulfat	$CuSO_4 + H_2O$	177,5	400	+9320
„	$CuSO_4 + 5H_2O$	249,5	400	—2750
Lithiumchlorid	$LiCl$	42,9	230	+8440
Lithiumnitrat	$LiNO_3$	69	100	+300
Lithiumsulfat	Li_2SO_4	110	200	+6050
„	$Li_2SO_4 + H_2O$	128	400	+3410
Magnesiumchlorid	$MgCl_2$	95	800	+35920
„	$MgCl_2 + 6H_2O$	203	400	+2950
Magnesiumdithionat	$MgS_2O_6 + 6H_2O$	292,0	400	—2960
Magnesiumnitrat	$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$	255,6	400	—4220
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	120	400	+20280
„	$MgSO_4 + H_2O$	138	400	+13300
„	$MgSO_4 + 7H_2O$	246	400	—3800
Manganchlorür	$MnCl_2$	126	350	+16010
„	$MnCl_2 + 4H_2O$	198	400	+1540
Mangandithionat	$MnS_2O_6 + 6H_2O$	322,8	400	—1930
Mangansulfat	$MnSO_4$	150,8	400	+13790
„	$MnSO_4 + H_2O$	168,8	400	+7840
„	$MnSO_4 + 5H_2O$	240,8	400	+40
Natriumammoniumphosphat	$Na(NH_4)_2HPO_4+4H_2O$	210	800	—10750
Natriumbromid	$NaBr$	102,75	200	—190
„	$NaBr + 2H_2O$	138,75	300	—4710
Natriumchlorid	$NaCl$	58,5	100	—1180
Natriumdithionat	$Na_2S_2O_6$	206	400	—5370
„	$Na_2S_2O_6 + 2H_2O$	242	400	—11650
Natriumjodid	NaJ	149,57	200	+1220
„	$NaJ + 2H_2O$	185,5	300	—4010
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	106	400	+5640
„	$Na_2CO_3 + H_2O$	124	400	+2250
„	$Na_2CO_3 + 2H_2O$	142	400	—70
„	$Na_2CO_3 + 10H_2O$	286	400	—16160
Natriumphosphat	Na_2HPO_4	142	400	+5640
„	$Na_2HPO_4 + 2H_2O$	178	400	—390
„	$Na_2HPO_4 + 12H_2O$	358	400	—22830
Natriumpyrophosphat	$Na_4P_2O_7$	236	800	+11850
„	$Na_4P_2O_7 + 10H_2O$	416	800	—11670
Natrium-Platinbromid	Na_2PtCl_6	616,2	600	+9990
„ „	$Na_2PtCl_6 + 6H_2O$	724,2	800	—8550

	Formel	Molekulargewicht	Molekularwasser	Lösungswärme in kalorien
Natrium-Platinchlorid . . .	Na_2PtCl_6	435,7	800	+8540
„ „ . . .	$Na_2PtCl_6 + 6H_2O$	561,7	900	—10630
Nickelchlorür	$NiCl_2$	129,8	400	+19170
„	$NiCl_2 + 6H_2O$	237,8	400	—1160
Nickeldithionat	$NiS_2O_6 + 6H_2O$	326,8	400	—2420
Nickelnitrat	$Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$	290,6	400	—7470
Nickelsulfat	$NiSO_4 + 7H_2O$	280,8	800	—4250
Phosphorchlorür	PCl_3	137,5	1600	+65140
„	PCl_5	207,8	1900	+23440
Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	271	300	—3300
Silberdithionat	$Ag_2S_2O_6 + 2H_2O$	412	400	—10360
Silbernitrat	$AgNO_3$	170	200	—5440
Silbersulfat	Ag_2SO_4	312	1400	—4480
Siliziumchlorid	$SiCl_4$	169,5	3000	+69260
Strontiumbromid	$SrBr_2$	246,8	400	+16110
„	$SrBr_2 + 6H_2O$	354,8	400	—7200
Strontiumchlorid	$SrCl_2$	157,5	400	+11140
„	$SrCl_2 + 6H_2O$	265,5	400	—7500
Strontiumdithionat	$SrS_2O_6 + 4H_2O$	319,5	400	—9250
Strontiumnitrat	$Sr(NO_3)_2$	211,5	400	—4620
„	$Sr(NO_3)_2 + 4H_2O$	283,5	400	—12300
Thalliumchlorid	$TlCl$	239,5	4500	—10100
Thalliumnitrat	$TlNO_3$	266	300	—9970
Thalliumsulfat	Tl_2SO_4	504	800	—8280
Zinkdithionat	$ZnS_2O_6 + 6H_2O$	225	400	—2420
Zinkjodid	ZnJ_2	319	400	+11310
Zinknitrat	$Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$	297	400	—5840
Zinksulfat	$ZnSO_4$	161	400	+18430
„	$ZnSO_4 + H_2O$	179	400	+9950
„	$ZnSO_4 + 7H_2O$	287	400	—4260
Zinnchlorür	$SnCl_2$	189	300	+350
„	$SnCl_2 + 2H_2O$	225	200	—5370
Zinnchlorid	$SnCl_4$	260	300	+29920
Zinnchlorid-Chlorwasserstoff	H_2SnCl_6	333	800	—3380

21. Lösungswärme gasförmiger Körper in Wasser

bezogen auf das Vol. 22,31 $(1 + \alpha\tau)$ unter normalem Druck nach Berthelot

Substanz	Formel	Molekular-gewicht	Lösungs-wärme
Äther	$C_2H_4(C_2H_6O)$	74	12600
Äthylamin	C_2H_7N	45	12900
Aldehyd	C_2H_4O	44	8900
Alkohol	C_2H_6O	46	12400
Ameisensäure	CH_2O_2	46	4900
Ammoniak	NH_3	17	8800
Borchlorid	BCl_3	117,5	70300
Borfluorid	BF_3	68	24500
Brom	Br_2	160	8300
Bromwasserstoff	HBr	81	20000
Chlor	Cl_2	71	3000
Chloral	C_2HCl_3O	147,5	19900
Chlorwasserstoff	HCl	36,5	17400
Chloroform	$CHCl_3$	119,5	9500
Cyan	C_2N_2	52	6800
Cyanwasserstoff	HCN	27	6100
Fluorwasserstoff	HF	20	11800
Jodwasserstoff	HJ	128	19400
Kohlensäure	CO_2	44	5600
Methyläther	C_2H_6O	46	8300
Schwefelwasserstoff	H_2S	34	4750
Salpetersäure	HNO_3	63	14400
Salpetersäureanhydrid	N_2O_5	108	29800
Salpetrigsäureanhydrid	N_2O_3	76	13800
Selenwasserstoff	H_2Se	81	9200
Siliziumfluorid	SiF_4	104	22300
Trymethylamin	C_3H_9N	59	12900

22. Lösungswärme fester Säuren

in 400 Mol. H_2O

	Formel	Molekulargewicht	g-Kalor.	Temp. Grad
Arsenigsäure-Anhydrid .	AsO_3	198	—7560	18
Arsensäure-Anhydrid . .	As_2O_5	230	+6000	18
„ Ortho- . . .	H_3AsO_4	142	—400	18
„ Pyro- . . .	$H_4As_2O_7$	266	+1280	18
Borsäure	H_3BO_3	53	—4800	—
Borsäureanhydrid . . .	B_2O_3	70	+7200	13,5
Chromsäureanhydrid . .	CrO_3	100,2	+2200	18
Jodsäure	HJO_3	176	—2670	12
„	$2HJO_3 \cdot J_2O_5$	686	—5720	12
Jodsäureanhydrid . . .	J_2O_5	334	—1620	12
Überjodsäure	H_5JO_6	288	—1380	18
Phosphorige Säure . . .	H_3PO_3	82	—130	18
Unterphosphorige Säure .	H_3PO_2	66	—200	18
Phosphorsäure	H_3PO_4	98	+2690	18
Phosphorsäureanhydrid .	P_2O_5	142	+37800	18
Salpetersäureanhydrid . .	N_2O_5	108	+16680	10
Schwefelsäure	H_2So_4	98	+16060	8
Schwefelsäureanhydrid .	SO_3	80	+37300	20
Schwefelsäurehydrat . .	$H_2SO_4 \cdot H_2O$	116	+7120	8
Selenigesäure-Anhydrid .	SeO_2	.111	+920	18

23. Lösungswärme von Basen

nach Berthelot

	Formel	Molekular-wasser	g-Kalor.	Temp. Grad
Kalihydrat	KOH	200	+12460	11
„	$KOH+H_2O$	200	+3600	11
„	$KOH+2H_2O$	200	—30	11
Natronhydrat	$NaOH$	150	+9780	10,5
„	$NaOH+H_2O$	150	+6500	10,5
Kalk	CaO	2200	+9050	16
„	CaO	6000	+9500	16
„	$Ca(OH)_2$	2200	+1500	16
Bariumoxyd	BaO	700	+1400	15
„	$Ba(OH)_2$	700	+5100	15
„	$Ba(OH)_2 \cdot 9H_2O$	700	—7100	15
Strontiumoxyd	SrO	1200	+13400	16
„	$Sr(OH)_2$	1200	+4800	16
„	$Sr(OH)_2 \cdot 9H_2O$	1200	—7500	16

Sachregister